

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Jekaterina Nezdoli

**STABIILSETE SÜSINIKUISOTOOPIDE KOOSSEISU
MUUTUSED PORKUNI LADEME PALJANDITES**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: prof. Tõnu Meidla

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

| | |
|--|----|
| Sisukord | 2 |
| 1. Sissejuhatus | 3 |
| 2. Geoloogiline taust | 5 |
| 2.1 Baltika kontinent Ordoviitsiumis | 5 |
| 2.2 Hirnantia jäätumine | 6 |
| 2.3 Süsinikuringe | 10 |
| 2.4 Süsiniku stabiilsed isotoobid | 11 |
| 2.5 Varasemad Hirnantia ea isotoopmuutuste uuringud | 13 |
| 2.6 Baltoskandia paleobasseini areng Hilis-Ordoviitsiumis | 16 |
| 2.6.1 Pirgu lade | 17 |
| 2.6.2 Porkuni lade | 18 |
| 3. Materjal ja metoodika | 20 |
| 3.1 Uurimisala iseloomustus | 20 |
| 3.1.1 Rõa maanteeüvendi | 21 |
| 3.1.2 Inju-Meriküla paemurd | 21 |
| 3.2 Laboratoorsed analüüsid | 22 |
| 3.2.1 Läbilõigete kirjeldamine ja isotoopanalüüsi metoodika | 22 |
| 3.2.2 Proovide eeltöötlemine | 25 |
| 4. Tulemused | 27 |
| 4.1 Proovide eeltöötlemise mõju isotoopkoostisele | 27 |
| 4.2 Läbilõigete kirjeldused ja isotoopkõverad | 28 |
| 5. Arutelu ja järeldused | 37 |
| 5.1 Porkuni lademe $\delta^{13}\text{C}$ kõverad Põhja-Eestis | 37 |
| 5.2 Anomaalsete $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste võimalikud tekkepõhjused | 40 |
| 5.3 Rõa kihistiku stratotüübist | 42 |
| 6. Kokkuvõte | 44 |
| 7. Summary | 45 |
| 8. Tänuavaldused | 46 |
| 9. Kasutatud kirjandus | 47 |
| 10. Internetiallikad | 55 |
| 11. Lisa | 56 |

1. Sissejuhatus

Maa ajaloos on teada mitmeid väljasuremissündmusi ja suuri bioevolutsioonilisi muutusi. Mitmeid neist seostatakse Maa temperatuuri järsu kõikumisega, mida omakorda võis põhjustada süsihappegaasi (CO₂) sisalduse muutus atmosfääris.

Stabiilsed süsinikuisotoobid on pälvinud tähelepanu pikaajaliste kliimamuutuste indikaatorina. Nende abil saab tuvastada süsinikuringes aset leidnud muutuste kajastusi ookeani põhjasetetes. Sellest tulenevalt on süsiniku isotoopsuhte uurimine suure tähtsusega mitte ainult stratigraafilise korrelatsiooni seisukohalt, vaid muutuste ja nende põhjuste uurimine aitab meil ka mõista, kuidas on omavahel seotud Maa kliima, biosfäär ja atmosfääri CO₂ sisalduse muutused. Stabiilse süsiniku isotoopkõverate interpreteerimine on samas aktuaalne teema, kuna viimasel ajal pööratakse suurt tähelepanu kliimamuutustele, uuritakse kliimasüsteemi tundlikkust atmosfääri süsinikdioksiidi kontsentratsiooni muutuste suhtes. Kuna inimfaktor on kliimasüsteemi mõjutavate faktorite hulgas uus nähtus ning enamuse Maa geoloogilisest minevikust on sellest mõjust vaba, siis eeldab praegu oluliseks peetava antropogeense mõju osakaalu hindamine globaalse kliimamuutuse protsessis looduslike protsesside põhjalikku tundmist.

Käesoleva bakalaureusetöös käsitletakse Hilis-Ordoviitsiumi Hirnantia jäätumist ning sellega kaasnevat süsiniku isotoopkoosseisu muutusi Porkuni lademe karbonaatkivimites.

Eesti Hirnantia kivimid ei ole piirkonna geoloogilise ehituse spetsiifiliste joonte tõttu kõikjal ühesugused. Nii Porkuni/Hirnantia lademe kui ka kogu Ordoviitsiumi sette kivimite levikus ilmneb seaduspäraselt erinevus Põhja- ja Lõuna Eesti vahel. Need alad esindasid Ordoviitsiumi mere kaldast eri kaugusele jäävaid eri sügavusega võõndeid, mis on eristatavad nii sette kivimite kui fossiilide koosseisu alusel (Männil, 1966; Jaanusson, 1995). Põhja-Eesti esindab selle mere madalamat, kaldalähedasemat võõndit (nn. Põhja-Eesti faatsies), Lõuna-Eesti basseini sügavamad osa (nn Liivi keel). Ordoviitsiumi ladestu avamus paikneb Põhja-Eestis.

Antud uurimistöös vaadeldakse kahte Põhja-Eesti fatsiaalses vööndis asuvat paljandit, Rõa maanteeüvendi ja Inju-Meriküla paemurdu. Need läbilõiked kajastavad Hirnantia jäätumise esimest poolt, seega avavad vanema Porkuni lademe osa. Uuritavateks objektideks valiti need läbilõiked eestkätt seetõttu, et varasemad uuringud on enamasti käsitletud Kesk- või Lõuna-Eesti puuraukudest pärinevat materjali. Paljandite materjal on pälvinud väga piiratud tähelepanu. Ainsaks seni uuritud paljandiks on Porkuni paemurd, lademe stratotüüp, ning sealt saadud isotoopmuuuste kõver on väga väikese detailsusega.

Selle bakalaureusetöö peamisteks ülesanneteks on Hirnantia jäätumise kajastuste uurimine paljandites kahe uue detailse süsinikuisotoopide kõvera interpreteerimise alusel, eesmärgiga selgitada paljanditest saadud isotoopkõverate eripära. Erilist tähelepanu pööratakse paljanditest ja puuraukudest pärineva materjali isotoopsuhete muutuste võrdlemisele. Töö osaks on läbilõigete detailsed kirjeldused. Töö teiseks ülesandeks oli hinnata mikropaleontoloogilise prepareerimise tsükli läbinud kivimmaterjali sobivust süsiniku stabiilsete isotoopide anaüüsiks.

2. Geoloogiline taust

2.1 Baltika kontinent Ordoviitsiumis

Ordoviitsiumi ajastu hõlmab geoloogilise aja vahemiku 485–443 miljonit aastat tagasi. Ordoviitsiumis oli maismaa ja ookeani jaotus tänapäevasest erinev (joonis 1). Maismaa osatähtsus oli tagasihoidlik, see moodustas vaid 5-10% Maa kogupindalast. Mandrite pinnamood oli suhteliselt madal ja tasane. Vaid mõnedel mandriservadel esines vulkaanilise päritoluga mäeahelikke (Nestor, 2006). Eksisteeris suur hiidmanner Gondwana, mis asus lõunapooluse ja ekvaatori vahel. Peale Gondwana oli olemas veel kolm põhilist kontinenti: Laurentia (valdavalt tänapäevane Põhja-Ameerika), Baltika (Põhja-Euroopa) ja Siber (Siberi platvorm).

Baltika asus Vara-Ordoviitsiumis mõõdukate temperatuuridega lõunapoolsetel paleolaiustel. Hilis-Ordoviitsiumiks liikus kontinent põhja poole, ühtlaselt sooja kliimaga alale (Cocks & Torsvik, 2004). Ajastu lõpuks paiknes kontinent umbes 15.-20. lõunalaiuskraadidel. Ordoviitsiumi ajastul oli peaaegu kogu Baltika laam üle ujutatud madala laugepõhjalise Baltoskandia merega. Kõik üle jäänud mandrid peale Gondwana paiknesid troopikavöötmes ning olid laialdaselt üle ujutatud madalate soojaveeliste troopikamerede poolt.

Eesti ala kulus Baltika ürgmandri koosseisu. Idast piiras seda kolmnurkse kujuga ürgmandrit Paleo-Tethyse ookean, edelast väinataoline Törnquisti meri ja loodest Iapetuse ookean (Nestor jt., 2006).



Joonis 1. Paleokontinentide asend Hilis-Ordoviitsiumi algul, ~460 Ma C. R. Scotese'i järgi („Plate tectonic maps and continental drift animations“, PALEOMAP Project, www.scotese.com).

2.2 Hirnantia jäätumine

Ordoviitsiumi keskkonnatingimused olid tänapäevastest väga erinevad. Näiteks CO₂ sisalduse atmosfääris oli kordades suurem, ehkki selle kompenseeris tolle aja 5 % võrra tuhmim Päike (Sheehan, 2001). Anoksilised pinnaveed olid Ordoviitsiumi ajastu maailmamerele tüüpilised. Sellises vees lahustunud hapniku (O₂) hulk oli ligikaudu kaks korda väiksem kui tänapäeval (Dahl et al, 2010).

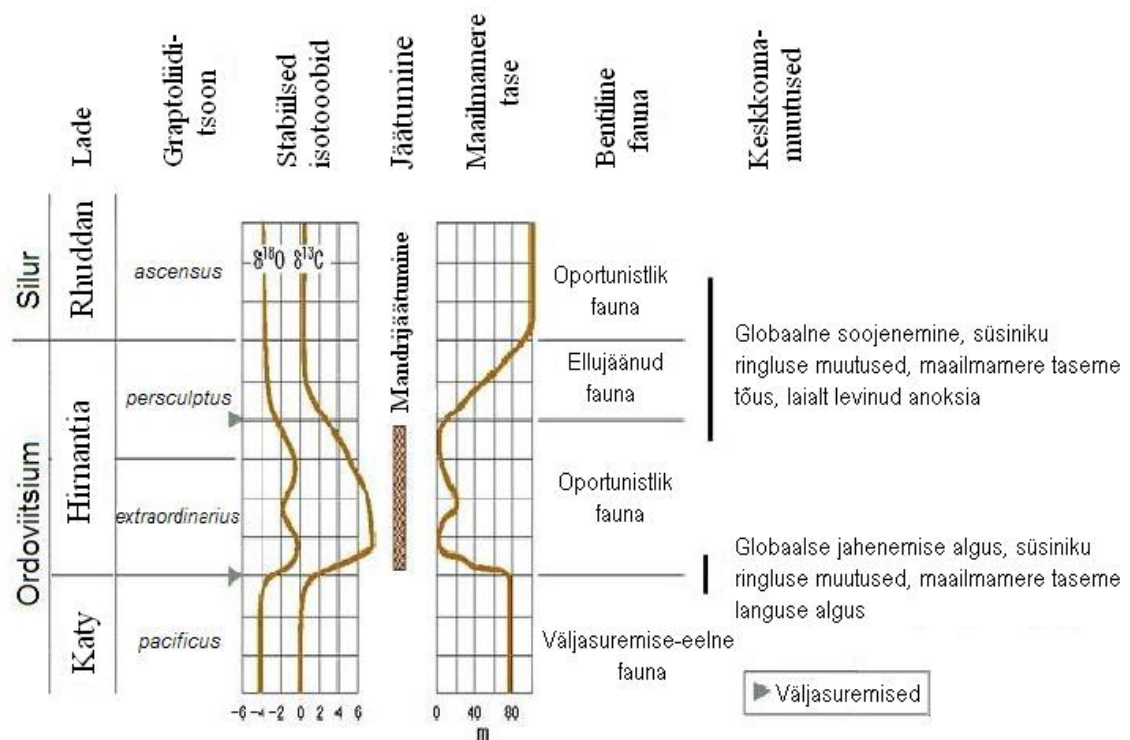
Domineeriv on seisukoht, mille kohaselt Ordoviitsiumi lõpu jäätumine toimus Hirnantia eal ja kestis vaid 0,5–1 Ma (Harland, 1990 ja paljud teised). Sellega seoses rõhutatakse, et Hirnantia jäätumine erineb teistest Faneroosiumi jäätumistest selle poolest, et CO₂ kontsentratsioon atmosfääris oli anomaalselt kõrge ja jäätumine arenes kiiresti pika kasvuhooneperioodi keskel (Berner, 1990, 1992; Crowley and Baum, 1991). Samas on autoreid (Trotter et al., 2008; Vandenbroucke et al., 2009), kes toetavad alternatiivset

hüpoteesi, mille kohaselt Hirnantia jäätumisele eelnes selge pikaajalise jahenemise trend Hilis-Ordoviitsiumi algusest peale. See teooria põhineb Hilis-Ordoviitsiumi maailmamere ringluse modelleerimisel (Herrmann et al., 2004) ja teatud süsinikuisotoopide andmestiku interpretatsioonidel (Saltzman & Young, 2005). Selle teooria kohaselt algas pikem “Hirnantia” jäätumine juba Katy eal, kuid see alternatiivne teooria ei ole heas kooskõlas Katy ea maailmamere arvatavalt kõrge veetasemega.

Ordoviitsiumi lõpu väljasuremise üheks põhjuseks peetakse hiidmanner Gondwana liikumist lõunapoolusele, millega kaasnes globaalne jahenemine, mandrijäätumine ja maailmamere veetaseme alanemine. Veetaseme alanemine põhjustas elupaikade hävingut rannikualadel (Sole & Newman, 2002).

Enamlevinud hüpoteesi kohaselt toimus vahetult enne Hirnantia jäätumist, pika kasvuhooneperioodi keskel süsihappegaasi kontsentratsiooni järsk langus atmosfääris. See kutsus esile jahenemise ja lõunapooluse lähedal triivival Gondwana hiidmandril moodustus jääkilp. Sellega kaasnes poolustelähedase vee temperatuuri langus ning termohaliinse tsirkulatsiooni käivitamine (Brenchley et al., 1994). Lisaks sellele toimus Hirnantia eal mandrijää ladestumisest tingitud maailmamere regressioon. Need protsessid põhjustasid organismide elupaikade hävingut. Ordoviitsiumi lõpu väljasuremissündmust seostataksegi peamiselt lühiajalise Hirnantia jäätumisega, ehkki ei ole piisavaid tõendeid, et ükski teine Fanerozoikumi jäätumine oleks olnud sarnase hävitava mõjuga (Harper et al., 2013).

Ordoviitsiumi-Siluri (O-S) ehk Ordoviitsiumi lõpu väljasuremine on hävinud sugukondade osakaalu poolest Maa ajaloos suuruselt teine väljasuremine. Väljasuremine toimus kahes etapis (joonis 2) ajavahemikus umbes 445-443 Ma, pärast maailma ajaloo suurimat mitmekesisustumist Ordoviitsiumi ajastu keskel (Munnecke et al., 2010).



Joonis 2. Ordoviitsiumi–Siluri piirikihtide stratigraafia, biomuutused ja keskkonnamuutused (Brenchley et al., 2006).

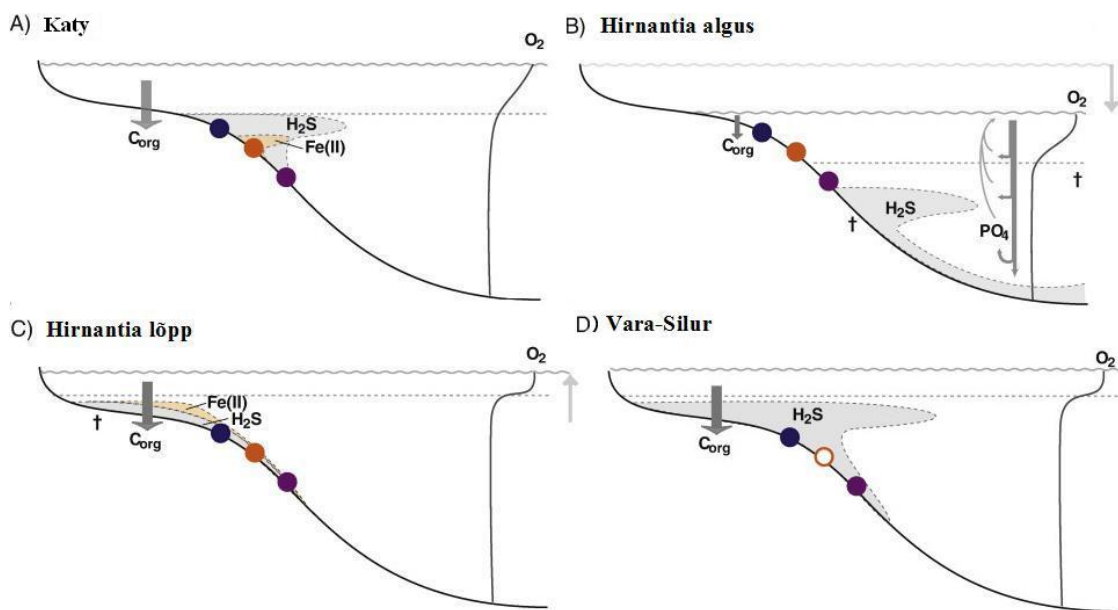
Hirnantia jäätumist tinginud väljasuremise mehhanismide hulgas nimetatakse veel ka maailmamere keemia ja tsirkulatsiooni muutusi. Väljasuremise esimene etapp langes kokku *upwelling*'u (veekihtide intensiivsema vertikaalse segunemise) intensiivistumisega ning see tingis maailmamere sügavamate kihtide hapnikuga rikastumise ja toksiliste vete tõusu pinnalähedasse kihti. Selle tulemusena vaestus toitaineterikas veekiht fosforist ja tekkis primaarse produktsiooni langus (Berry & Wilde, 1978).

Esimese jäätumise etapi alguse kajastused läbilõikes ilmnevad *Normalograptus extraordinarius*'e biotsooni alumisel piiril. Selles faasis kannatasid bentilised organismid rohkem kui pelaagilised, ehkki mõjutatud olid ka planktilised organismid (eriti graptoliidid) ja mitmed nektilised rühmad (Rasmussen & Harper, 2011a, b).

Väljasuremise teisel etapil toimus märkimisväärne maailmamere transgressioon, mille käigus sulavad liustikud tõstsid ning viimaks stabiliseerisid ookeani veetaseme ning anoksiline vesi sattus kontinentide šelfialadele, mõjutades seal elavaid madaleveelisi

organisme (Harper et al., 2013). Väljasuremise teine etapp seostub *Normalograptus persculptus*'e biotsooniga. Paljud esimeses faasis ellu jäänud organismid hukkusid Ordoviitsiumi lõpul, teises väljasuremise faasis. Siluri alguseks jäid alles varasematega võrreldes palju lihtsamad kosmopoliitsed ökosüsteemid (Brenchley et al., 2001; Sheehan, 2001a; Rasmussen & Harper, 2011b).

Ordoviitsiumi-Siluri rahvusvaheliseks piiristatootübiks on Lõuna-Šotimaa Dob's Linn läbilõige, kus Siluri basaalkihtides ilmub graptoliidiliik *Akidograptus ascensus* (Brenchley et al., 1988).



Joonis 3. Ookeanide keemia arengu skemaatiline mudel O-S piiril Hammarlund et al. (2012) järgi. Laineline joon – maailmamere tase; katkendjoon – kemokliini piir; † - väljasuremise ala. Täpid näitavad Hammarlund et al. poolt uuritud läbilõigete paiknemist: Billegrav, Taani (sinine); Karni Alpid, Austria (punane); Dob's Linn, UK (purpurne). (A) Piiratud põhjalähedase vee tsirkulatsioon ja vahelduvalt anaeroobsed tingimused. (B) Šelfiala taandumine, fosfori (PO_4) tsirkulatsiooni muutus. Püriidi mattumine suureneb ja seega sulfaadi sisaldus kahaneb. Väljasuremine bentiliste ja pelaagiliste organismide seas. (C) Hirnantia lõpu maailmamere transgressioon, sulfaadist vaesestumine. Anoksia jõuab šelfideni ja mõjutab madalaveelist faunat. (D) Sulfaadi hulk taastub.

Hirnantia eal oli tegemist suuruselt teise mereorganismide väljasuremisega, mis jääb alla ainult Permi ajastu väljasuremissündmusele. Keerulise ehitusega hulkraksed organismid elasid Ordoviitsiumi ajastul ainult maailmameres. Nendest kadus ligikaudu 100 sugukonda, mis moodustasid umbes 49% (Rohde & Muller, 2005) kogu Ordoviitsiumi loomariigi mitmekesisusest. Väljasuremise käigus hävis rohkem kui 60% meres esinenud selgrootutest, sealhulgas kaks kolmandikku kõigist brahhiopoodide ja sammalloomade sugukondadest (Sheehan, 2001). Peamiselt kannatasid karpide, käsijalgsete, korallide, sammalloomade ja okasnahksete sugukonnad.

Hirnantia stabiilsete süsiniku isotoopide suhte väärtused kajastavad olulisi muutusi süsinikuringes, kuna maailmamere olek vahetus. Hirnantia isotoopkoosseisu positiivne muutus (HICE) on tuvastatud erinevatel paleokontinentidel Ordoviitsiumi nooremates kihtides (Brenchley et al., 1994, 2003; Bergström et al., 2006). HICE korreleerub intensiivse Gondwana jäätumisega ja sellega seotud massilise organismide väljasuremisega.

2.3 Süsinikuringe

Süsinik (C) esineb erinevate ühendite koosseisus kõikides Maa sfäärides, kas redutseeritud või oksüdeeritud kujul. Süsinikuringe hõlmab suurt hulka geokeemilisi protsesse, mille käigus süsinikku akumul eeritakse erinevates geosfäärides. Süsiniku tsükkel on Maa ajaloo vältel märkimisväärselt muutunud. Valdavalt on sellega seotud muutused järkjärgulised, kuid aeg-ajalt on esinenud järske muutusi. Ühtlasi tuntakse kahte süsinikuringet: kiiret ja aeglast. Kiire tsükli C vahetus toimub biosfääris ja atmosfääris ning on sõltuvuses organismide eluea pikkusest. Aeglane süsinikuringe on seotud C sidumisega kivimites ja sellega seotud protsessid võivad kesta sadu miljoneid aastaid.

Ookeanis on suur kogus pidevalt ringlevat süsiniku ning see satub ookeani peamiselt CO₂ lahustumisel. Ookeanide pinnakihi lahustunud anorgaanilise süsiniku kontsentratsioonid on tasakaalus atmosfääri süsinikdioksiidi sisaldusega. Samuti toimub jõgede kaudu C sissekanne ookeani anorgaanilise lahustunud süsiniku (DIC) kujul. DIC on olemas nii pindmistes kui ka sügavamates ookeani kihtides. Sügavamates kihtides on

DIC kontsentratsioon ligikaudu 15% kõrgem kui pindmistes (Sarmiento & Gruber, 2006). Süsinik ringleb nende kahe reservuaari vahel termohaliinse tsirkulatsiooni kaudu (Falkowski et al., 2000). Mereorganismid omakorda muundavad DIC fotosünteesi tulemusena orgaaniliseks süsinikuks. Edasi ringleb see toiduahelas või ladestub ookeani põhjakihtidesse. Ladestumine toimub kas surnud kudedena või mereliste organismide skelettidest pärineva kaltsiumkarbonaadina (CaCO_3) (Prentice, 2001).

Globaalne süsinikuringe seos paleokliima uuringutega tuleneb suuremas osas kahe komponendi ladestumise muutuvast intensiivsusest karbonaatsetes settebasseinides. Need kaks komponenti on orgaaniline süsinik ja karbonaatsetes mineraalides esinev süsinik (Walker et al., 2002). Karbonaatide mattumise intensiivsuse muutusi Fanerosoikumis seostatakse erinevate looduslike protsessidega: maailmamere veetaseme kõikumisega, CO_2 sisalduse muutustega atmosfääris, hüdrotermaalsete protsessidega ookeanide keskahelike piirkonnas, murenemisega ja jõelise sissekandega (Hardie, 1996). Siiski on väga keeruline täpselt määrata, kuidas ja kuivõrd on üksikud kindlad tegurid mõjutanud ookeanide keemiat ja süsinikuringet. Näiteks aragoniidi/kaltsiidi valikulist säilimist setetes võib mõjutada nii keskahelike piires toimuvatest protsessidest tingitud magneesiumi-kaltsiumi (Mg/Ca) suhte muutus (Stanley & Hardie, 1998) kui ka CO_2 kontsentratsiooni muutused atmosfääris.

Ordoviitsiumi atmosfääri ja ookeani süsiniku kontsentratsioonide kohta otsesed mõõtmisandmed puuduvad, kuid stabiilsete süsinikuisotoopide koosseisu muutused settekivimites kajastavad muutusi Ordoviitsiumi süsinikuringes.

2.4 Süsiniku stabiilsed isotoobid

Süsinikul on kaks stabiilset isotoopi – ^{12}C ja ^{13}C . Kummalgi neist ei ole aatomituum spontaanselt lagunev. Sellist tüüpi tuuma mass peab olema väiksem kui mistahes teiste tuumade ja osakeste summaarne mass, milleks oleks võimalik stabiilset tuuma jagada.

Süsiniku stabiilsete isotoopide keemilised omadused erinevad tuuma spinni ja massi tõttu, kuid tuumade laeng ja elektronide arv on võrdne. ^{12}C spinn võrdub nulliga, kuid ^{13}C -l on see üks kahendik. Kuna süsinik kuulub kergete elementide hulka, on tema

isotoopide tuumade massi suhteline erinevus märkimisväärselt suur, võrreldes paljude teiste elementide isotoopidega.

Mass-spektomeetris toimub elektromagnetväljas ioonide diferentseerimine massi järgi ning see võimaldab tulemuste põhjal arvutada süsiniku erinevate isotoopide masside suhet uuritavas materjalis. Isotoopide suhet väljendatakse mitte absoluutsetes, vaid suhtelistes ühikutes (δ) (Hoefs, 2009).

Isotoopsuhet arvutatakse absoluutsete isotoopide leviku näitajate alusel. Rohkem levinud isotoop seisab murru nimetajas (Hayes, 2002):

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = \delta^{13}\text{C} \quad (1)$$

Süsiniku isotoopkoostise andmed esitatakse $\delta^{13}\text{C}$ kujul, väljendatuna promillides (‰):

$$\delta^{13}\text{C} = [(R_{\text{proov}} - R_{\text{standard}}) / (R_{\text{standard}})] \times 1000 \quad (2)$$

Rahvusvaheline $\delta^{13}\text{C}$ standardi aluseks on nn. Pee Dee Belemnite (PDB), belemniti *Belemnitella americana* fossiilmaterjal, mis pärineb Lõuna-Carolina Kriidi ladestust. Selles piirkonnas leviva Pee Dee kihistu fossiilidele on iseloomulik anomaalselt kõrge $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ suhe, mis on võetud süsiniku isotoopsuhte nullväärtuse standardiks (Hayes, 2002).

Süsiniku isotoopide fraktsioneerumisel rikastuvad erinevad keskkonnad kas kergema või raskema isotoobiga. Fotosünteesivad organismid eelistavad kergemat süsiniku, sest kineetilise efekti tõttu jõuab kergem isotoop (^{12}C) organismi kudedesse kiiremini kui raskem (^{13}C). Maailmamere pinnalähedase kihi organismid akumulatsioonivad ^{12}C , seega vee pindmised kihid sisaldavad summaarselt rohkem kergemat süsiniku. ^{12}C mattub pärast organismide surma põhjasetetesse ning selle protsessi tulemusena on setete $\delta^{13}\text{C}$ puhul tegemist negatiivsete väärtustega. Kui aga toimub *downwelling*, siis rikastub põhjalähedane veekiht ^{12}C -ga ja pinnalähedases kihis tekib ^{13}C liig, mis muudab $\delta^{13}\text{C}$ positiivsemaks karbonaatide settimisel (Saltzman & Young, 2005).

Kui aga ookean ei ole stratifitseerunud, siis segunevad omavahel pindmised ja sügavaveelised kihid ning setted on suhteliselt positiivse δC^{13} näitajaga.

2.5 Varasemad Hirnantia ea isotoopmuutuste uuringud

Nii Hirnantia $\delta^{13}C_{\text{karb}}$ kui ka $\delta^{13}C_{\text{org}}$ andmeid on avaldatud üle maailma. Hästi uuritud alade hulka kuuluvad Eesti ja Läti (Brenchley et al., 2003, Ainsaar et al., 2010), Kanada Anticosti saar (Desrochers et al., 2010), Šotimaa (Underwood et al., 1997), USA Nevada (Finney et al., 1999) ja Lõuna-Hiina (Gorjan et al., 2012).

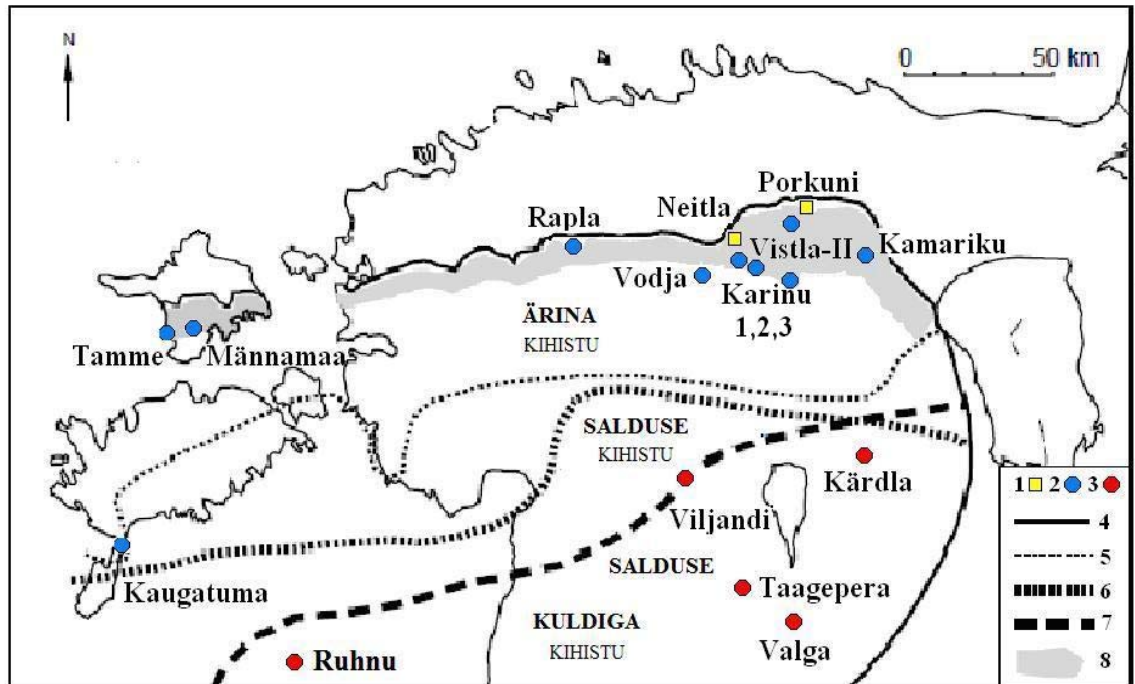
Maailmas on teada üle 40 Hirnantia kivimite esinemisala. Need esindavad erinevaid kliimavööndeid, sisaldavad erinevaid merelise fauna kivisitisi, esindavad setendite erinevaid fatsaalseid tüüpe, säilimistingimusi, jne (Harper, 2013). Kuigi eri piirkondade Hirnantia lademe andmed on detailides erinevad, on erinevate leiukohtade isotoopkõverad globaalses mastaabis hästi korreleeritavad, ehkki ükski regionaalne δC^{13} kõver ei ole sobiv detailse korrelatsiooni etaloniks (Melchin & Holmden, 2005).

Nagu eelpool mainitud, on HICE Eestis ja lähiümbruses üsna hästi uuritud. Andmeid on saadud valdavalt puurakudest, nii Põhja- kui ka Lõuna-Eestist, samuti Lätist ja Leedust.

Põhja-Eestile on selles intervallis iseloomulik settelünk: puudub Porkuni lademe noorem osa. Selles piirkonnas on isotoopmuutused seotud Ärina kihistuga, mis levib põhiliselt Porkuni lademe avamusel, kuid ka piiratud alal avamusest lõunas, kus Ärina kihistul lasuvad Siluri kivimid.

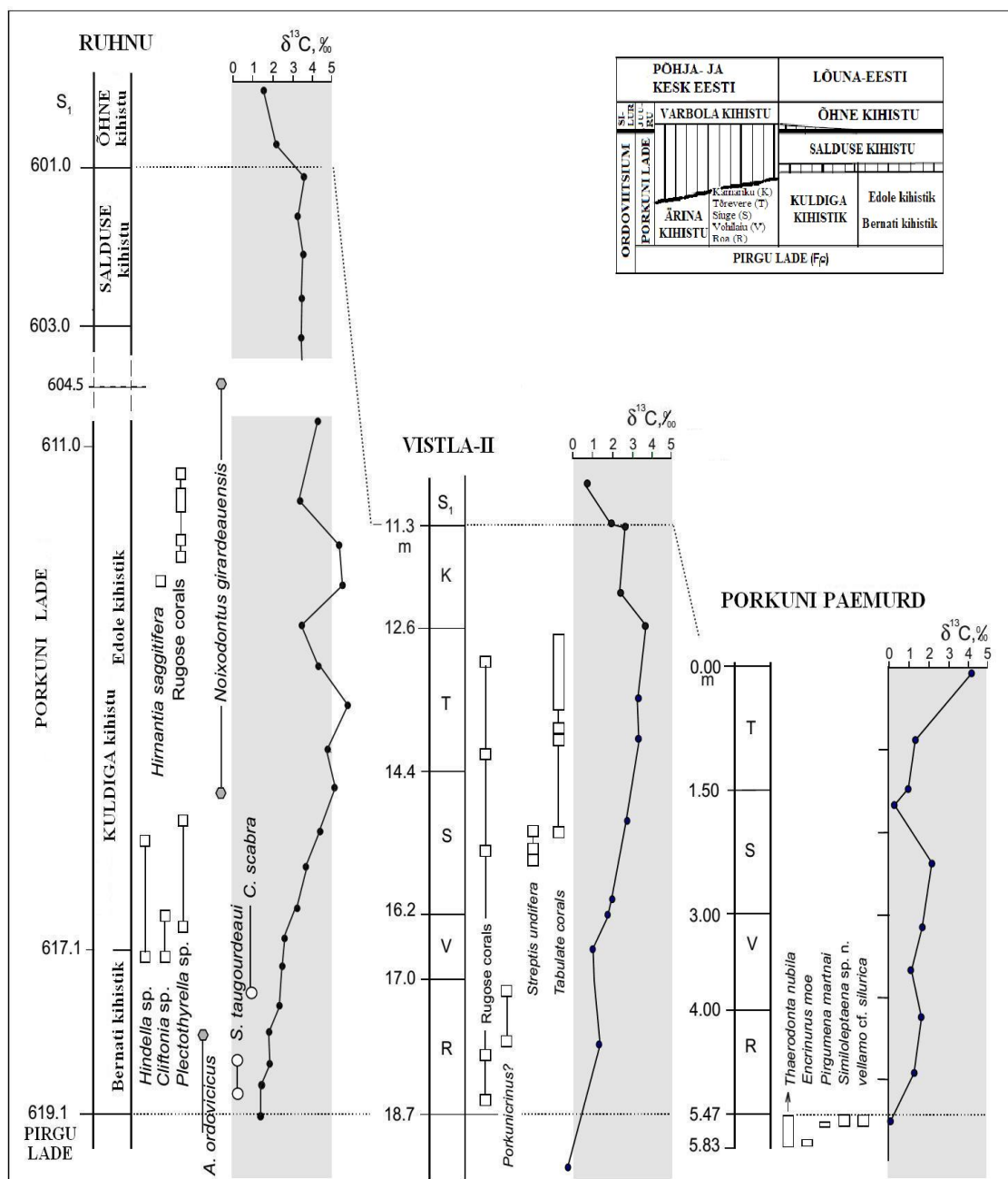
Põhja-Eesti vööndis on süsiniku stabiilsete isotoopide andmed olemas järgmistest puurakudest: Kaugatuma, Tamme, Vodja, Vistla-II, Rapla (Kaljo et al., 2001, 2004), Männamaa (Ainsaar, 2010), Kamariku, Karinu 1-3 (Truumees, 2012). Samas vööndis paikneb ka Porkuni paemurd ja üsna hiljuti (2007) leitud Neitla paljand (joonis 4).

Lõuna-Eesti fatsiaalses vööndis asuvad Kardla, Ruhnu, Taagepera, Valga ja Viljandi puurauk (Kaljo et al., 2004).



Joonis 4. Porkuni lademe ja selle avamuse geograafiline levik. 1 - paljand; 2 – Põhja-Eesti vööndi puurauk; 3 – Lõuna-Eesti vööndi puurauk; 4 - Porkuni lademe leviala piir; 5 - Ärina kihistu leviala lõunapiir; 6 - Salduse kihistu leviala põhjapoolne piir; 7 - Kuldiga kihistu leviala põhjapoolne piir; 8 - Siluri Juuru lademe avamus (Kaljo et al., 2008; joonis B6).

Regionaalne stratigraafiline korrelatsioon on võimalik kõikide läbilõigete vahel, kus esineb kasvõi mõnigi Porkuni lademe osa. Joonisel 5 on piltlik näide, kuidas see realiseerub. See jooni kajastab $\delta^{13}\text{C}$ kõvera ühtlasest tõusu alates Porkuni lademe alumisest piirist ning selle langust Siluri alguseks. Süsiniku isotoopsuhte kõverad jälgivad selget trendi, aga lõiguti võib esineda erinevusi. Üheks erinevuste põhjuseks võib olla ka ebapiisav $\delta^{13}\text{C}$ andmete hulk konkreetsest läbilõikest.



Joonis 5. Ruhnu ja Vistla-II puuraukude ning Porkuni paemurru $\delta^{13}C$ kõverad (Kaljo et al., 1999, 2001; Hints et al., 2000). Joonise ülemises paremas nurgas on Ordoviitsiumi-Siluri piirikihtide stratigraafiline skeem (joon.B7, Kiipli, 2008).

R, V, S, T, K on vastavalt Rõa, Vohilaiu, Siige, Tõrevere ja Kamariku kihistik.

S₁ on Siluri ladestu (Juuru lade).

2.6 Baltoskandia paleobasseini areng Hilis-Ordoviitsiumis

Baltoskandia Ordoviitsiumi paleobassein kujutab endast laias laastus Kambriumi mere järglast, sest Kambriumi ja Ordoviitsiumi vahetusel mere üldises levikus märkimisväärsed paleogeograafilisi muutusi ei toimunud. Ordoviitsiumi kogupaksus kõigub 70–183 meetri piires ning on suurim Kesk-Eestis. Ladestu läbilõikes on valdavad karbonaatsed kivimid – mitmesuguse savikusega lubjakivid ja merglid. Ainult vanim osa ladestust on esindatud terrigeensete kivimitega (Rõõmusoks, 1983).

Eestis ilmneb Ordoviitsiumi kihtides selge fatsiaalne vööndilisus (Männil, 1966). See väljendub Põhja- ja Lõuna-Eesti Ordoviitsiumi kivimilise koostise ja fossiilide koosluste küllaltki olulises erinevuses. Vööndite ligikaudne piir kulgeb Sõrve säärelt üle Pärnu, Võhma ja Laeva Peipsi järve rannikuni. Põhja-Eestit iseloomustasid Ordoviitsiumi ajastul suhteliselt madalveelistes, rannikulähedastes tingimustes kujunenud karbonaatsed setendid. Lõuna-Eestis oli meri samal ajal sügavam. Seega tuleb Ordoviitsiumi lademetes stratigraafiat käsitleda nende rajoonide kaupa. (Rõõmusoks, 1983)

Lõuna-Eesti ja Läti Kesk- ja Ülem-Ordoviitsiumile on tavaliselt omased lubjakivikihid, mis moodustusid mere sügavamas mandrilava osas (Kaljo, 1988). Mandrilava oli selles piirkonas pisut kaldu lõuna poole. Hilis-Ordoviitsiumi regressiooni ajal moodustusid tänase Põhja-Eesti alal korallibiohermid ja karbonaadid (Brenchley, 1994). Kihid on sageli hästi säilinud, kuna tektoonika neid väga märgatavalt ei mõjutanud (Ainsaar, 2010). Samas esineb kohati laiguti leviv dolomiidistumine (Rõõmusoks, 1983).

Kuna Hirnantia jäätumise ajal asus Baltika paleobassein kaugel jäätumise otsesest mõjust, siis veetemperatuur nähtavasti oluliselt ei muutunud, pigem võis rannalähedastel aladel lokaalselt hoopis tõusta rohkete maa-alade kuivenemise ja halvenenud veevahetuse tõttu jäätumise maksimumi ajal. Sellele viitab lokaalse, Porkuni korallide ja stromatoliitide arengu hoogne kiirenemine. Karbonaatsete ooidide esinemine kajastab samuti kuivenenud kliimat antud regioonis. (Kaljo et al., 1991).

2.6.1 Pirgu lade

Pirgu lade on vanuselt eelviimane (noorimast järgmine) lade Eesti Ülem-Ordoviitsiumis (joonis 6). See avaneb Kesk-Hiiumaal, Lõuna-Vormsil ja mandril. Lademe paksus kuni on 70 m ning see on üsna kõikuv. Põhja-Eestis esindavad Pirgu ladet Moe ja Adila kihistu. Kesk-Eestis on lisaks eelnimetatutele Halliku ja Kabala kihistu ning Tootsi kihistik. Lõuna-Eestis on lademe ekvivalendiks Jonstorpi ja Jelgava kihistu ning selle koosseisu kuuluvad Kuili ja Paroveja kihistik.

Moe kihistu paksus on kuni 40 m. See koosneb peamiselt peeneteralistest (*wackestone*) kuni afaniitsetest (*mudstone*) poolkarpliku murdega muguljatest mergli vahekihtidega kihtidega lubjakividest (Hints & Meidla, 1997). Iseloomulik on mergli- ja lubjakivikihtide selge, üleminekuta piir (Rõõmusoks, 1983).

Adila kihistu paksus varieerub 6,9-28 m piires (Rõõmusoks, 1983) ja see koosneb peamiselt bioklastidega lubjakivist (*wackestone*), kuid kihistu ülemises osas esineb puhta ja savika lubjakivi vaheldumine ning arvukalt katkestuspindu (Hints & Meidla, 1997).

Lõuna-Eesti Jonstorpi kihistu ja Jelgava kihistu Kuili kihistiku moodustavad on punased või punaselaigulised savikad lubja- ja mudakivid (Hints & Meidla, 1997).

| VANUS Ma | GLOB. LADE | GRAPTOLIIDI- TSOON | REGIONAALNE | | PÕHILISED LITOSTRATIGRAAFILISED ÜKSUSED (KIHISTUD) | | | |
|-------------|---------------|-----------------------------------|-------------|----------------------------|--|-------------|-------------------|------------------------------|
| | | | SEERIA | LADE | LOODE-EESTI | PÕHJA EESTI | KESK-EESTI | LÕUNA-EESTI |
| 443.7 | Hirnantii | <i>Normalograptus persculptus</i> | Harju | Juuru | | | VARBOLA | ÕHNE |
| | | <i>Norm.extraordinarius</i> | | Porkuni F _{II} | | | | SALDUSE |
| 445.6 | | <i>Dicellograptus anceps</i> | | Pirgu F _c | ÄRINA | ÄRINA | ÄRINA | KULDIGA |
| | | <i>Dicellograptus complanatus</i> | | | ADILA | ADILA | KABALA HALLIKU | JELGAVA KUILI PAROVEJA |
| | | | | | MOE | MOE | Tootsi kihistik | JONSTORPI |

Joonis 6. Eesti Ülem-Ordoviitsiumi stratigraafiline skeem (Pirgu ja Porkuni lade) Eesti stratigraafia komisjoni veebilehe järgi (www.stratigraafia.info).

2.6.2 *Porkuni lade*

Porkuni lade (joonis 6) vastab noorimale Ülem-Ordoviitsiumile (Bekker, 1922). Eestis on see esindatud erinevate madalaveeliste setenditega (Männil, 1966; Oraspõld, 1975b, 1982b; Rõõmusoks, 1983).

Rõõmusoksa (1983) järgi on lademe paksus on 10 m põhja pool ja kuni 18 m Lõuna-Eestis. Sellel koosseisus esineb kolm kihistut, mille piires eraldatakse ka kihistikud. Põhja-Eestis on Porkuni lade esindatud Ärina kihistuga. See on omakorda jaotunud Rõa, Vohilaiu, Siuge, Tõrevere, Kamariku kihistikuteks (vanemast nooremani).

Rõa kihistik on problemaatiline alumine osa Ärina kihistust (Hints & Meidla, 1997). Seda on käsitletud kui Pirgu lademe osa, sellepärast et Rõa dolomiidikihid sisaldavad rea Pirgu lademele omaseid fossiile (Rõõmusoks, 1991). Süsiniku isotoopkoostise kõverad omakorda näitavad Rõa kihistiku seost Hirnantia lademega. Enam-vähem pidev $\delta^{13}\text{C}$ tõus algab Põhja-Eestis Rõa kihistikus (vt joonis 5; Kaljo, 1999, 2001; Brenchley, 2003), mistõttu enamasti loetakse Rõa kihistiku viimasel ajal Porkuni lademe koosseisu ning Porkuni ladet loetakse Hirnantia lademe ekvivalendiks.

Rõa kihistik paljandub samanimelise küla ümbruses, kus leidub mitmeid paljandeid. Üks neist – Rõa-Jakobi paemurd – on kihistu stratotüübiks. Kihistiku paksus kõigub 0,5 – 5,5 m vahel. Esialgne kivim on olnud lubjakivi, mis hiljem on dolomiidistunud ning tüüpiline kivim on kollakashall dolomiit. Dolomiidistumise tagajärjel pole kivimis enamasti säilinud ka kivistisi – nendest on sel juhul jäänud tühikud ja õõnsused (Rõõmusoks, 1983). Mõnikord võib siiski esineda okasnahksete fragmente, muud kivistised esinevad üsna harva.

Vohilaiu kihistik on kuni 3,7 m paks ja on esindatud mitmesuguse terasuurusega purdlubjakiviga. Esineb sammalloomi, käsijalgseid perekonnast *Streptis* ja kohati karbonaatseid ooide (Hints & Meidla, 1997).

Siuge kihistik on kuni 2,6 m paks ja koosneb pruunika mergli vahekihikestega bituminoossest lubjakivist. Esinevad käsijalgseid, ostrakoodid, nn dendroidsed

graptoliidid (hõimkond Graptolithina, selts Dendroidea) ja mitmed teised kivististe grupid (Hints & Meidla, 1997, Rõõmusoks, 1983).

Tõrevere kihistiku paksus on kuni 4,1 m. Sellele on iseloomulikud massiivsed biohermid ja kihilised lubjakivid, mis kohati sisaldavad ka aleuriitset kvartsi. Rohkesti esineb stromatoporaate ja koralle (eriti rugoose) (Hints & Meidla, 1997, Rõõmusoks, 1983).

Kamariku kihistik on kuni 2,1 m paks ja erineb Ärina vanematest kihistikest oma kõrgeenenud liiva- ja aleuriidisisalduse ning fossiilide puudumise poolest (Rõõmusoks, 1983)

Lõuna-Eestis on Porkuni lademe koosseisus Kuldiga ja Salduse kihistu (Ulst & Gailite 1982). Kuldiga kihistus on esindatud kvartsliiva või –aleuroliidi lisandiga bioklastidega lubjakivide ja merglitega, mis sisaldavad Hirnantia lademele iseloomulikku kosmopoliitset faunat. Kihistu on liigestatud Edole ja Bernate kihistikuks. Salduse kihistu on esindatud aleuriitsete ja liivakate lubjakividega (Hints & Meidla, 1997) ning see on omakorda liigestatud Broceni ja Piltene kihistikuks.

3. Materjal ja metoodika

3.1 Uurimisala iseloomustus

Antud bakalaureusetöö raames on uuritud kahte geoloogilist läbilõiget: Rõa ja Inju-Meriküla. Mõlemad läbilõiked asuvad Põhja-Eestis (joonis 7) ja avavad Porkuni lademe alumise osa.

Uurimistöös kasutatud kivimiproovid on kogutud Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna ekspeditsiooni (Tõnu Meidla, Oive Tinn, Vincent Perrier, Karin Truuver) poolt. Välitööd toimusid juunis 2010.



Joonis 7. Läbilõigete asend Eesti reljeefkaardil (Maa-amet, 2013). Läänepoolne punkt tähistab Rõa paljandi ning idapoolne Inju-Meriküla paemurru asukohta.

3.1.1 Rõa maanteeüvend

Rõa maanteeüvend asub samanimelise küla läheduses Rapla vallas, vahetult Tallinn-Rapla maantee ääres. Rõa läbilõike asukoha koordinaadid on 59°6'11"N ja 24°48'1"E (joonis 8). Läbilõikes paljandub 1.46 m Ärina kihistu karbonaatkivimeid. Läbilõike alumise osa moodustavad Rõa kihistu ülemised kihid, ülemise osa Vohilaiu kihistik.



Joonis 8. Läbilõike asukoht Rõa külas, Tallinn-Rapla maantee ääres (aluseks Maa-ameti ortofoto, 2012).

3.1.2 Inju-Meriküla paemurd

Inju-Meriküla paemurd asub Viru-Jaagupi aleviku läheduses Vinni vallas. Inju-Meriküla koordinaadid on 59°14'11"N ja 26°25'31"E (joonis 9). Paljanduvate kihide paksus on 3.27 m ning Ärina kihistu läbilõikes esinevad Rõa, dolomiidistunud Vohilaiu, Siuge ja Tõrevere kihistik.



Joonis 9. Inju-Meriküla asukoht (aluseks Maa-ameti ortofoto, 2012).

3.2 Laboratoorsed analüüsid

3.2.1 Läbilõigete kirjeldamine ja isotoopanalüüsi metoodika

Käesoleva töö materjaliks on kokku 54 nummerdatud kivimiproovi. Inju-Meriküla paljandist võeti 35 proovi ja Rõa süvendist 19 (proovide numbrid on 1-20, kuid pala nr. 16 puudub). Läbilõigetele litoloogiline kirjeldus põhineb fotodel, välimärkmetel ning kogutud kivimpalade (proovide) detailuuringutel. Eelnimetatud info alusel on läbilõigetes piiritletud kihistikud ning saadud tulemusi võrreldud varasemate kirjeldustega (L. Põlma välipäevik, 1982 ja A. Rõõmusoksa käsikirjaline doktoriväitekiiri, 1966). Kirjeldamiseks ja fossiilide määramiseks kasutati binokulaarmikroskoopi. Inju-Meriküla ja Rõa kivimpalasid ka fotografeeriti (vt. lisa).

Pärast palade kirjeldamist toimus proovide ettevalmistamine isotoopanalüüsiks. Peale proovi purustamist vasaraga peenestati valitud kivimitükid uhmris pulbriks ja analüüsitavad proovid kaaluti. Kaalumisel kasutati elektronkaalu ning ettevalmistatud proovide kaal pidi jääma kindlasse kaaluvahemikku. Esimesel isotoopanalüüsil see oli 480-520 µg ja teistkordsel isotoopanalüüsil ~ 520-560 µg.

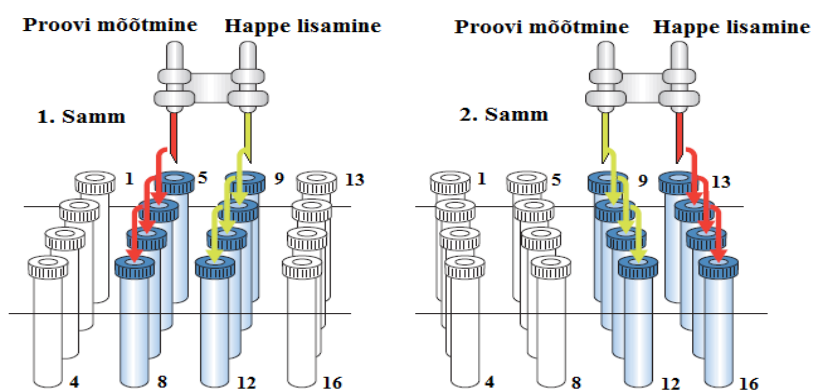
Isotoopanalüüsid on tehtud Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna mass-spektromeetria laboris Delta V Advantage mass-spektromeetril. Tulemused on esitatud δ -väärtustena VPDB standardi suhtes ja on kalibreeritud rahvusvaheliste standardite NBS-18, NBS-19 ja LSVEC suhtes.

Selleks, et mõõta karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ väärtusi, on vaja lubjakivi või dolomiidi peenestatud pulbrit. Lubjakivi koosneb peamiselt mineraal kaltsiidist (harvem aragoniidist), mis sisaldab kaltsiumkarbonaati (CaCO_3). Dolomiidi (dolokivi) moodustab mineraal dolomiit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), milles osad kaltsiumi ioonid on asendunud magneesiumi ionidega. Dolomiidi isotoopanalüüsi tulemustesse tuleb suhtuda ettevaatlikult, kuna nende usaldusväärsus on lõplikult tõestamata.

Tulemuste saamiseks on vaja karbonaatne materjal lahustada veevaba fosforhappega (H_3PO_4), et saada CO_2 , millest on võimalik määrata karbonaatiooni (CO_3^{2-}) isotoopväärtusi. Selle protsessi käigus toimub järgmine keemiline reaktsioon:



Enne mass-spektromeetriga mõõtmist tuleb iga proov (50-600 μg) asetseda eraldi klaaskolbi, sulgeda korgiga ja panna kõik proovid spetsiaalsele aluslauale. Esialgu küllastatakse kolb heeliumiga (He) ja siis lisatakse 99%-st fosforhappe lahust (~4-6 tilka; vt. joonis 10). Proove kuumutatakse (~40-100°C) reaktsiooni kiiruse tõstmiseks (GasBench II OM, 2004). Mõõtmiste täpsemad tingimused sõltuvad konkreetsest isotoopanalüüsi laborist. Erineda võivad nii temperatuur kui ka kasutatud ainete kogused.

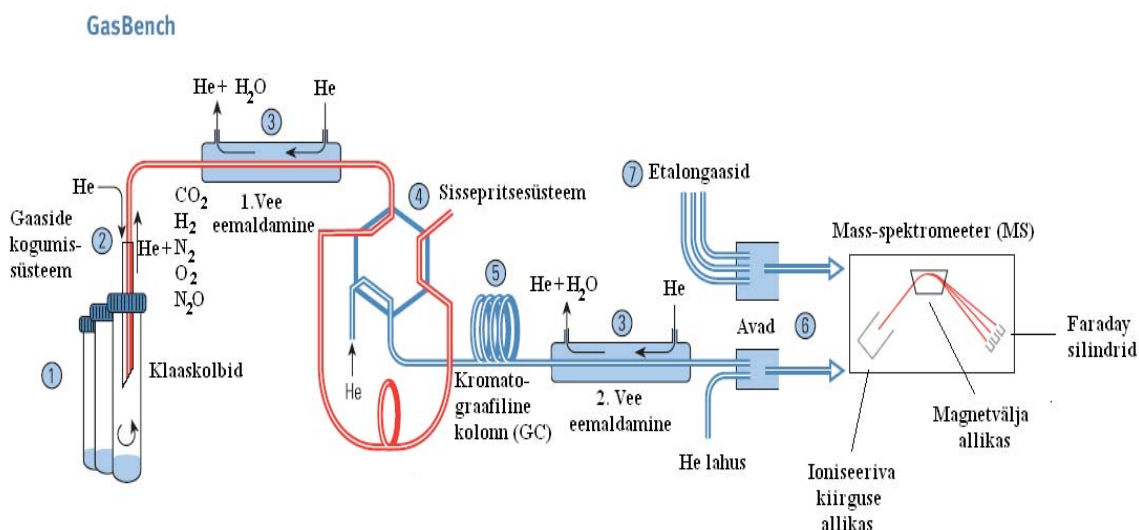


Joonis 10. GasBench II seadme tööpõhimõte (www.thermoscientific.com)

Hapniku ja süsiniku isotoopkoostise määramiseks mõõdetakse mass-spektromeetriliselt prooviga isotoopses tasakaalus oleva süsihappegaasi masside 44, 45 ja 46 suhet (joonis 11). Mõõtmisel läbib He ja CO₂ segu GasBench II süsteemi ja jõuab mass-spektromeetrisse, kus toimub C ja O isotoopide fraktsioneerumine massi järgi (joonis 12). Selleks CO₂ molekul ioniseeritakse, kiirendatakse ioonide allikas ning juhitakse läbi magnetvälja, kus toimub lahutamine vastavalt iooni massi ja laengu suhtele. Lõpuks kogutakse erineva massiga ioonid erinevatele kollektoritele ja mõõdetakse voolude suhe (Martma, 1998). Masside suhe 44/45 näitab $\delta^{13}\text{C}$ hulka, aga suhte 44/46 kaudu saab tuvastada $\delta^{18}\text{O}$ hulka.

| MASS | STRUKTUUR | LEVIK |
|------|---|-------|
| 44 | $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ | >99% |
| 45 | $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ | <1% |
| 46 | $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ | <1% |

Joonis 11. Süsihappegaasis esinevad isotoopvariatsioonid massi järgi.



Joonis 12. GasBench II skeem ja mass-spektromeetri tööpõhimõte (GasBench II brochure, www.thermoscientific.com).

Mõõtmistulemuste täpsuse hindamiseks kasutatakse standardhälvet, mille arvutab mass-spektromeeter ise. Normipäraseks O ja C standardhälbe väärtuseks peetakse vahemikku 0,05-0,2‰. Kui hälve on üle 0,3‰, tuleb mõõtmist korrata (Kendall & McDonnell, 1998).

Röa 1-13 proovide analüüsil $\delta^{13}\text{C}$ oli standardhälve 0,02‰ ja $\delta^{18}\text{O}$ 0,019‰. Röa 14-20 proovide analüüsil $\delta^{13}\text{C}$ oli standardhälve 0,016‰ ja $\delta^{18}\text{O}$ 0,01‰. Inju-Meriküla proovide esimesel analüüsil oli nii $\delta^{13}\text{C}$ kui ka $\delta^{18}\text{O}$ standardhälve 0,015‰. Inju 35-19 proovide teisel (korduval) analüüsil $\delta^{13}\text{C}$ oli standardhälve 0,016‰ ja $\delta^{18}\text{O}$ 0,010‰, aga proovide 1-18 puhul vastavalt 0,019‰ ja 0,02‰.

3.2.2 Proovide eeltöötlemine

Osa käesolevas töös kasutatud Röa läbilõike proovidest olid enne käesolevas töös kirjeldatud uuringute teostamist eelnevalt mikropaleontoloogia laboris ette valmistatud ostrakoodide kogumiseks. Eeltöötlemiseks kasutati füüsikalise lagundamise meetodit, mis imiteerib loodusliku murenemise protsessi. Jämedalt purustatud lubjakivi proove kuumutati korduvalt naatriumhüposulfitiga ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ~100 °C juures ning pärast jahutati (Tinn et al., 2006). Mõnekümne töötlemistsükli järel sõeluti pestud ja kuivatatud proovid neljaks fraktsiooniks (>2 mm, 0.5-2 mm, 0.25-0.5 mm, <0.25), millest mikrofauna binokulaari all käsitsi välja nopiti.

Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli selgitada, kas ja kuivõrd proovide selline eeltöötlemine mõjutab kivimmaterjali isotoopsuhte väärtust. Selleks valiti mõned proovid, millest olid olemas nii proovijäägid (>2 mm fraktsioon) kui ka töötlemata kivim. Valitud proovijääkidest (proovid Röa 1, 7 ja 15) valiti suuremaid tükke, mis jagati kahte ossa, et kontrollida naatriumhüposulfiti võimalike jääkide esinemist ja mõju analüüsitulemusele. Üks pool fraktsioonist >2 mm läks analüüsimisele ilma täiendava puhastamiseta (tingnimetus „töödeldud”). Teine osa proovijäägist pandi destilleeritud veega klaaskolbi ja jäeti ~48 tunniks seisma, mille jooksul proovi kaks korda segati. Protsessi eesmärgiks oli hästi lahustuva naatriumtiosulfaadi võimalike jääkide eemaldamine. Destilleeritud vees leotatud proov (tingnimetus „dest.vesi”) kuivatati.

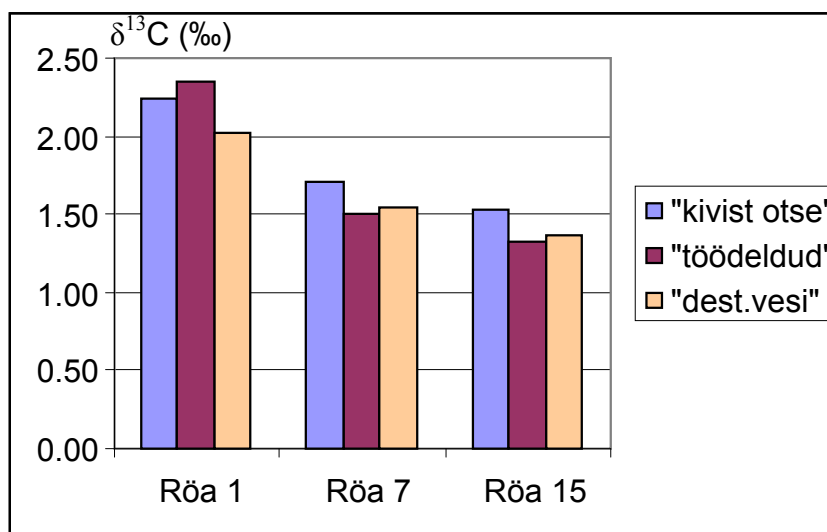
Esialgsest töötlemata palast võetud proovi tingnimetus proovinimestikus on „otse kivist”.

4. Tulemused

4.1 Proovide eeltöötlemise mõju isotoopkoostisele

Antud bakalaureusetöö üheks eesmärgiks oli uuritavate läbilõigete stabiilse süsinikisotoopide koosseisu muutuste selgitamine. Kuna osa käesolevas töös kasutatud Rõa läbilõike proovidest oli eeltöödeldud naatrimhüposulfitiga, siis enne kogu läbilõike analüüsimist viisime läbi kontrollkatsed töötlemise mõju hindamiseks, et selle põhjal teha valik, millist materjali anaalüüsiks kasutada.

Selleks valisime Rõa läbilõikest 3 kivimiproovi, millest igaühel tegime kolm stabiilsete süsinikisotoopide analüüsi erineva ettevalmistusega materjalist (vt. metoodika kirjeldust alapeatükis 3.2.2). Katse tulemusena ilmnes, et töötlemata kivimi ja mikropaleontoloogilise laboriprotsessi läbinud materjali stabiilsete isotoopide suhe oli kõigil juhtudel erinev (joonis 13), kusjuures kahel juhul ilmnes algkivimi isotoopväärtuste vähenemine ning ühel juhul suurenemine.



Joonis 13. Proovide eeltöötlemise mõju hindamine isotoopkoostisele. “Kivist otse”- esialgselt töötlemata palast võetud proovid; “töödeldud”- ilma täiendava puhastamiseta proovid; “dest.vesi”- destilleeritud vees leotatud proovid.

Röa 7 ja Röa 15 väärtuste muutused olid paralleelsed, Töödeldud proovide $\delta^{13}\text{C}$ alanes 0.21‰ võrreldes töötlemata kivimitega ning täiendav töötlemine destilleeritud veega naatriuhüposulfiti jääkide lahustamiseks mõjutas tulemust minimaalselt (0.05‰). Erinevalt käitusid proovi Röa 1 väärtused: töödeldud kivimid näitasid hoopis 0.11‰ kõrgemat $\delta^{13}\text{C}$ kui töötlemata proov.

Läbiviidud katse tulemused näitasid, et eeltöödeldud proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused erinevad töötlemata kivimi omadest ning seetõttu vähemalt detailuuringul eeltöödeldud proovijääke analüüsitava materjalina kasutada ei saa ning isotoopkoosseisu muutust ei ole võimalik otseselt seostada naatriumhüposulfiti võimalikest lisanditest tingitud saastumisega.

4.2 Läbilõigete kirjeldused ja isotoopkõverad

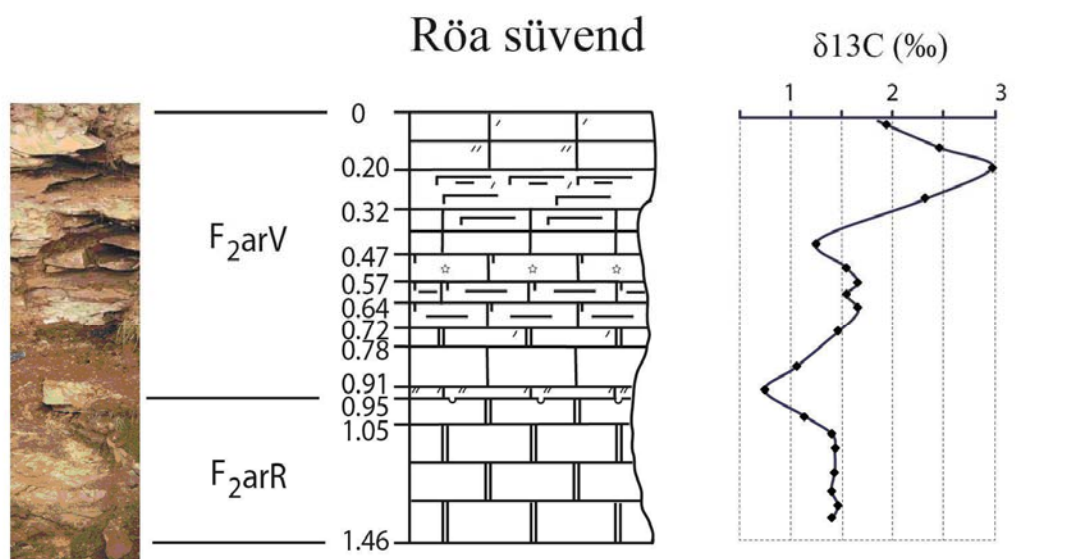
Röa läbilõike ülemise osa (0,95 m) moodustab Ärina kihistu Vohilaiu kihistik ja alumise osa (0,95-1,46 m) Röa kihistik. Röa läbilõike kirjeldus on antud tabelis 1.

Tabel 1. Röa süvendi läbilõike kirjeldus.

| SÜGAVUS (m) | PROOVID | KIRJELDUS |
|------------------------|----------------|--|
| 0-0,20 | 1-2 | Lubjakivi, teralis-mikriidiline, kohati väga peenekristalliline, paksukihiline, tumepruun. Kivistised: alates kihindi keskosast esinevad suured kivistised (fragmendid). Lisa, foto 1. |
| 0,20-0,32 | 3-4 | Mergel, peitkristalne, õhukese - kuni keskmisekihiline, tumepruun. Esinevad üksikud bioklastid. |
| 0,32-0,47 | 5 | Kihindi ülemises osas on peitkristalne, tumepruun, keskmisekihiline lubimergel. Kihindi alumises osas on sama kivim veid heledam. Kivistised puuduvad. Lisa, foto 2. |

| | | |
|------------------|--------------|--|
| 0,47-0,57 | 6 | Nõrgalt dolomiidistunud lubjakivi, väga peenekristalliline, paksukihiline, tumepruun, üksikute kavernidega. Kihindi ülemises osas on suuri rugoosse. |
| 0,57-0,72 | 7-9 | Savikas dolomiidistunud lubjakivi, väga peenekristalliline, keskmisekihiline, tumepruun. Kivistised puuduvad. |
| 0,72-0,78 | 10 | Dolomiit, peenekristalliline, keskmisekihiline, tumepruun. Esinevad mõned bioklastid. |
| 0,78-0,91 | 11 | Lubjakivi, mikriidiline, massiivne, pruunikashall. Kivistised puuduvad. |
| 0,91-0,95 | 12 | Lubjakivi, mikriidilis-teraline, õhukesekihiline, pruunikashall. Suured kivististe fragmendid. |
| 0,95-1,46 | 13-20 | Dolomiit, peenekristalliline, keskmise- kuni paksukihiline, kollakashall. Kihindi ülemisel piiril on katkestuspind. Kivistised puuduvad. |

Rõa maanteeülevendi $\delta^{13}\text{C}$ väärtused jäävad vahemikku 0,77‰ ja 0,97‰ (tabel 2). Rõa kihistikust saadud kaheksast analüüsitulemusest kuus on üsna sarnased ning jäävad vahemikku 1,42-1,47‰. $\delta^{13}\text{C}$ kõver langeb tugevasti Rõa kihistiku kõige ülemises osas, kus sügavusel 0,95 m esineb katkestuspind (joonis 14). $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kasvavad Vohilaiu kihistiku alumises osas taas kiiresti ~ 1,60‰-ni, näitavad märkimisväärset tõusu sügavusintervallis 0,20-0,40 m ning saavutavad maksimaalse väärtuse (2,97‰) sügavusel 0,23 m. Kahes kõige ülemises proovis toimub $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste taasvähenemine.



Legend

- | | | | | | |
|---|--|------------------------------------|----|--|------------------|
| 1 | | Lubjakivi | 8 | | Dolomiidistumine |
| 2 | | Dolomiit | 9 | | Bioklastid |
| 3 | | Lubimergel | 10 | | Kavernid |
| 4 | | Dolomiidistunud lubjakivi | 11 | | Katkestuspind |
| 5 | | Tugevalt dolomiidistunud lubjakivi | 12 | | Mergel |
| 6 | | Teralis-mikriidiline lubjakivi | | | |

F_2arV - Vohilaiu kihistik

F_2arR - Rõa kihistik

* Sügavused on meetrites

Joonis 14. Rõa süvendi läbilõige ja $\delta^{13}C$ kõver.

Tabel 2. Rõa läbilõike isotoopanalüüsi ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) tulemused.

| Proovi number | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | Keskmine sügavus (cm) |
|---------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1 | 1,91 | -5,11 | 5 |
| 2 | 2,48 | -4,98 | 15 |
| 3 | 2,97 | -5,10 | 23 |
| 4 | 2,29 | -3,68 | 29 |
| 5 | 1,29 | -4,55 | 39,5 |
| 6 | 1,55 | -4,31 | 52 |
| 7 | 1,67 | -3,57 | 60,5 |
| 8 | 1,56 | -3,05 | 65,5 |
| 9 | 1,67 | -2,84 | 69,5 |
| 10 | 1,36 | -4,85 | 75 |
| 11 | 1,06 | -4,73 | 84,5 |
| 12 | 0,77 | -5,77 | 93 |
| 13 | 1,15 | -4,14 | 100 |
| 14 | 1,43 | -2,74 | 108 |
| 15 | 1,45 | -2,58 | 114 |
| 17 | 1,45 | -2,23 | 125,5 |
| 18 | 1,42 | -2,25 | 131,5 |
| 19 | 1,47 | -2,20 | 136,5 |
| 20 | 142 | -2,21 | 142,5 |

Inju-Meriküla läbilõike ülemise osa (0-0,27 m) moodustab Tõrevere kihistik, keskmise (0,27-1,35 m) Siuge kihistik ja alumise (1,35-3,27 m) Rõa ja Vohilau kihistik, mida

kivimi dolomiidistumise tõttu on keeruline eristada. Inju-Meriküla paemurru läbilõike kirjeldus on esitatud tabelis 3.

Tabel 3. Inju-Meriküla paljandi läbilõike kirjeldus.

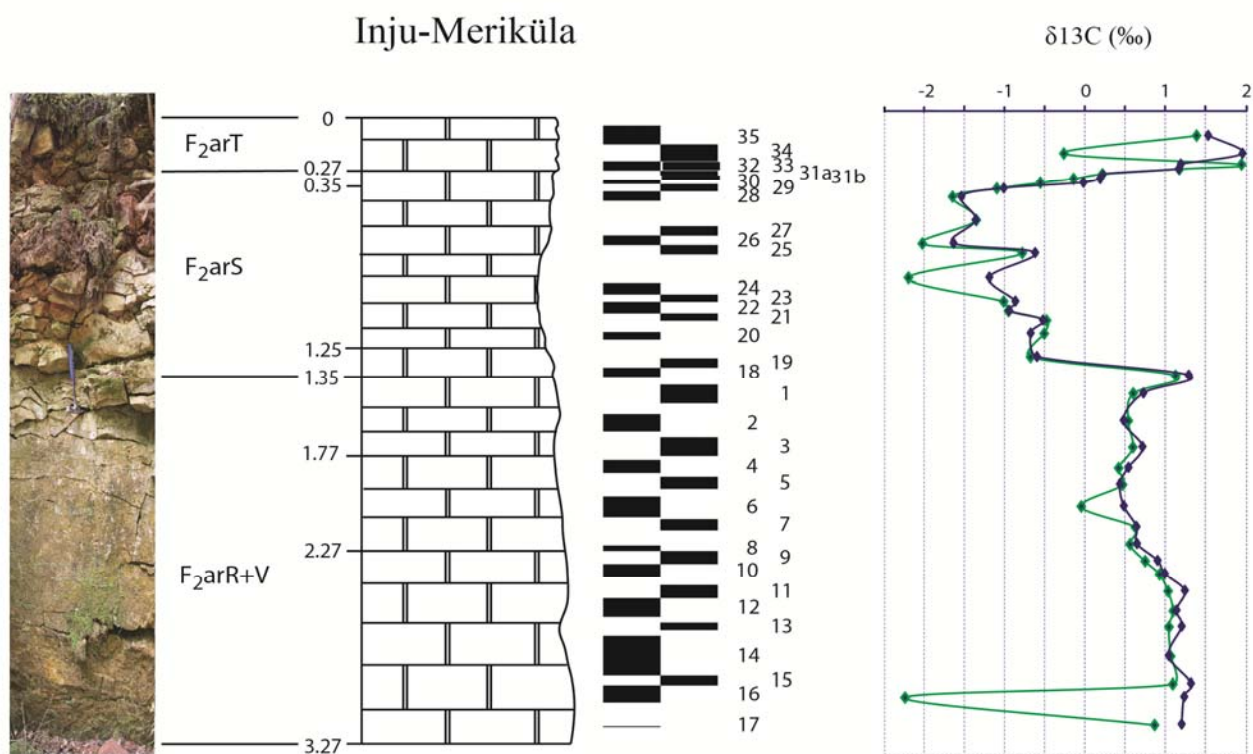
| SÜGAVUS (m) | PROOVID | KIRJELDUS |
|------------------------------|----------------|---|
| 0-0,27 | 35-31a | <p>Tõrevere kihistik: Ebaühtlaselt dolomiidistunud riffclubjakivi, peitkristalne, paksukihiline, helehall, ebaühtlaselt jaotunud väheste kavernidega. Lisa, foto 3.</p> <p>Kivistised: vähe, esinevad väikesed rugoosid, okasnahksete fragmendid ja võrdlemisi palju ahelkorallide fragmente, säilivus mõõdukalt hea.</p> |
| 0,27-1,35 | 31b-18 | <p>Siuge kihistik: Dolomiit, väga peenekristalliline, keskmise- kuni paksukihiline, pruunikaspunane. Kihindi ülemises osas esineb suuri, lahustunud fossiilidest jäänud kaverne. Lisa, fotod 4, 5.</p> <p>Kivistised: kihindi ülaosas esineb palju keskmise suurusega äratuntava kujuga kaverne: rugoosid, ahelkorallid, nautiloidid, brahhiopoodid ja okasnahksete varrelülid. Kihindi keskosas fossiilid praktiliselt puuduvad, aga alumises osas on suurtest nautiloididest ja ahelkorallidest jäänud tühikuid.</p> |
| 1,35-3,27 | 1-17 | <p>Vohilaiu/Rõa kihistik: Dolomiit, peenekristalliline, õhukesekihiline, pruunikaskollane, kavernoosne või massiivne. Kivistised: väga vähe, üksikud ümberkristalliseerunud gastropoodid, sammalloomad ja leperditiidi valatised. Lisa, foto 6.</p> |

Erinevalt Rõa maanteeüvendiist esineb Inju-Meriküla läbilõikes ka negatiivseid $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi (tabel 4). Kuna Ordoviitsiumi nooremaid kihte seostatakse HICE sündmusega (Brenchley et al., 2003; Bergström et al., 2006), siis antud paljandist saadud

negatiivsed väärtused olid ootamatud. Seoses sellega viidi kogu läbilõike ulatuses läbi korduv isotoopanalüüs. Korduvaks analüüsiks valiti materjal eriti hoolikalt, et välistada kivististe fragmente ning porsunud pindasid, mille analüüs võinuks anda ebausaldusväärseid tulemusi.

Mõned esimese isotoopanalüüsi tulemused osutusid eriti tugevasti negatiivseteks ning eristusid üldisest kõvera trendist väga märgatavalt (joonis 15). Nendeks olid proovid nr 34, 33, 30, 24, 26, 6 ja 16. Korduval analüüsil esines negatiivseid ja trendist välja langevaid $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi oluliselt vähem. Kuna me eeldame, et anomaalsete väärtuste esinemine oli tingitud algse analüüsi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{alg}}$) nõ. probleemsest materjalivalikust, eelistame tulemuste interpreteerimisel kahe isotoopanalüüsi keskväärtusele ($\delta^{13}\text{C}_{\text{kesk}}$) teise analüüsi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{lõp}}$) tulemusi. Ülejäänud proovid (kokku 29) näitasid head korrelatsiooni korduva analüüsiga ning kõveral peatükis 5 on kasutatud kahe analüüsi keskmisi.

Inju-Meriküla süsiniku isotoopsuhete muutuse kõverate lähedaste väärtuste intervallid langevad hästi kokku läbilõike kirjeldusega. Inju paemurru alumist osa (Röa ja Vohilaiu kihistik) iseloomustab oluliste kõikumisteta $\delta^{13}\text{C}$ kõver väärtuste vahemikus 0,42-1,22 ‰ (siin ja edaspidi $\delta^{13}\text{C}_{\text{lõp}}$ järgi – vt. ptk. 5). Läbilõike keskmist osa, mis vastab Siuge kihistikule, kajastavad $\delta^{13}\text{C}$ kõvera selgelt negatiivsed väärtused vahemikus -0,03‰ kuni -1,65‰. Inju läbilõike ülemist osa (Tõrevere kihistik) iseloomustavad taas positiivsed väärtused. Antud kihistik paljandub kõigest 0,27 paksuses, aga isotoopväärtuste muutuste amplituud on kõige suurem (0,18-1,95‰) ja selle kihindiga on seotud ka läbilõike maksimaalsed isotoopväärtused.



Legend



Dolomiit

F_{2ar}T - Tõrevere kihistik

F_{2ar}S - Siuge kihistik

F_{2ar}R+V - Rõa ja Vohilaiu kihistikud

* Sügavused on meetrites

1. analüüs

2. analüüs

Joonis 15. Inju-Meriküla paemurru läbilõige ja $\delta^{13}\text{C}$ kõverad.

Tabel 4. Inju-Meriküla läbilõike isotoopanalüüsi ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) tulemused.

| Proovi number | $\delta^{13}\text{C}_{\text{alg}}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{lõp}}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{kesk}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{alg}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{lõp}}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{kesk}}$ (‰) | Keskmine sügavus (cm) |
|---------------|--|--|---|--|--|---|-----------------------|
| 35 | 1,41 | 1,52 | 1,46 | -4,64 | -5,71 | -4,64 | 5,0 |
| 34 | -0,25 | 1,95 | 0,85 | -4,70 | -6,63 | -4,70 | 14,5 |
| 33 | 1,97 | 1,18 | 1,57 | -4,93 | -6,38 | -4,93 | 20,3 |
| 32 | 1,19 | 1,15 | 1,17 | -4,81 | -6,30 | -4,81 | 22,8 |
| 31a | 0,23 | 0,21 | 0,22 | -4,83 | -6,80 | -4,83 | 25,5 |
| 31b | -0,13 | 0,18 | 0,02 | -5,51 | -5,37 | -5,51 | 28,0 |
| 30 | -0,54 | -0,03 | -0,29 | -4,91 | -4,37 | -4,91 | 30,0 |
| 29 | -1,09 | -1,02 | -1,05 | -4,96 | -3,22 | -4,96 | 33,0 |
| 28 | -1,64 | -1,55 | -1,59 | -4,84 | -2,64 | -4,84 | 37,5 |
| 27 | -1,35 | -1,37 | -1,36 | -4,80 | -0,98 | -4,80 | 50,0 |
| 26 | -2,02 | -1,65 | -1,83 | -4,90 | -1,65 | -4,90 | 62,5 |
| 25 | -0,77 | -0,63 | -0,7 | -4,80 | -2,59 | -4,80 | 67,5 |
| 24 | -2,19 | -1,20 | -1,7 | -4,66 | -2,18 | -4,66 | 80,5 |
| 23 | -1,00 | -0,88 | -0,94 | -4,48 | -0,74 | -4,48 | 93,0 |
| 22 | -0,94 | -0,96 | -0,95 | -4,64 | -1,05 | -4,64 | 98,0 |
| 21 | -0,47 | -0,54 | -0,5 | -2,94 | -1,10 | -2,94 | 103,0 |
| 20 | -0,50 | -0,69 | -0,59 | -4,74 | -1,18 | -4,74 | 110,0 |
| 19 | -0,67 | -0,61 | -0,64 | -6,25 | -1,80 | -6,25 | 122,5 |
| 18 | 1,14 | 1,28 | 1,21 | -6,09 | -4,89 | -6,09 | 132,5 |
| 1 | 0,61 | 0,71 | 0,66 | -6,17 | -5,01 | -6,17 | 142,0 |
| 2 | 0,55 | 0,47 | 0,51 | -6,19 | -5,04 | -6,19 | 156,5 |

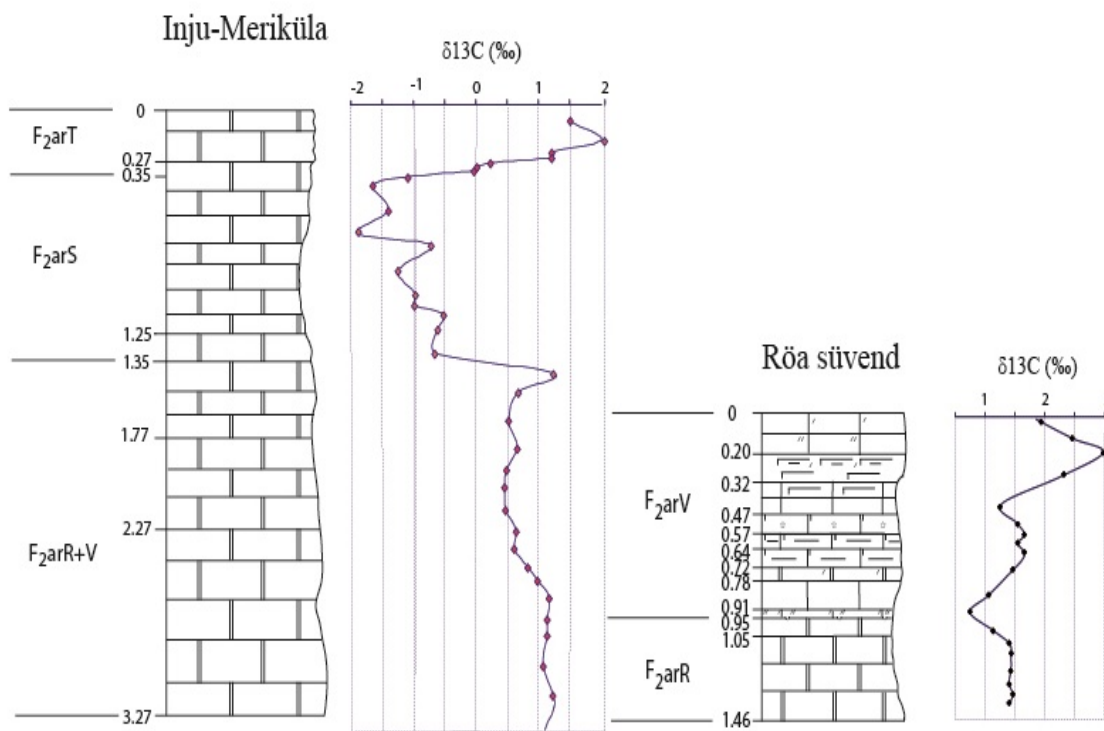
| | | | | | | | |
|----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3 | 0,61 | 0,70 | 0,65 | -5,17 | -5,11 | -5,17 | 170,5 |
| 4 | 0,43 | 0,53 | 0,48 | -5,22 | -5,13 | -5,22 | 181,5 |
| 5 | 0,48 | 0,42 | 0,45 | -4,39 | -5,14 | -4,39 | 190,0 |
| 6 | -0,03 | 0,47 | 0,21 | -4,16 | -5,15 | -4,16 | 201,5 |
| 7 | 0,64 | 0,63 | 0,63 | -2,59 | -5,18 | -2,59 | 212,5 |
| 8 | 0,57 | 0,63 | 0,60 | -0,82 | -5,11 | -0,82 | 221,5 |
| 9 | 0,76 | 0,89 | 0,82 | -2,00 | -5,10 | -2,00 | 230,5 |
| 10 | 0,94 | 0,98 | 0,96 | -2,34 | -5,12 | -2,34 | 237,5 |
| 11 | 1,05 | 1,23 | 1,14 | -1,99 | -5,15 | -1,99 | 246,5 |
| 12 | 1,11 | 1,13 | 1,12 | -0,68 | -5,05 | -0,68 | 257,0 |
| 13 | 1,06 | 1,19 | 1,12 | -0,90 | -4,85 | -0,90 | 265,5 |
| 14 | 1,08 | 1,03 | 1,05 | -1,03 | -4,75 | -1,03 | 281,0 |
| 15 | 1,11 | 1,31 | 1,21 | -1,76 | -4,76 | -1,76 | 295,5 |
| 16 | -2,24 | 1,22 | -0,51 | -1,62 | -4,99 | -1,62 | 302,5 |
| 17 | 0,88 | 1,19 | 1,03 | -4,77 | -4,82 | -4,77 | 317,0 |

5. Arutelu ja järeldused

5.1 Porkuni lademe $\delta^{13}\text{C}$ kõverad Põhja-Eestis

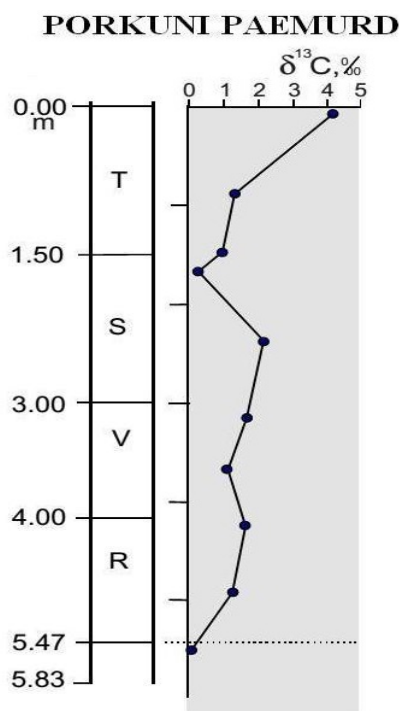
Ülem-Ordoviitsiumi stabiilsete süsinikuisotoopide koosseisu on uuritud mitmetest puuraukudest nii Põhja- kui ka Lõuna Eestist (pt 2.6; joonis 4). Saadud $\delta^{13}\text{C}$ kõverate positiivsed trendid vastavad globaalsele HICE sündmusele (Brenchley et al., 2003).

Käesolevas uurimistöös tehti täiendavaid isotoopanalüüse kahest uuest leiukohast: Rõa ja Inju-Meriküla (joonis 16). Enamusest varem uuritud läbilõigetest eristab neid see, et tegu on paljanditega. Siiani $\delta^{13}\text{C}$ kõver olemas ainult Porkuni lade stratotüüpselt paljandist – Porkuni paemurrust (joonis 17).



Joonis 16. Vasakul on Inju-Meriküla paemurru läbilõige ja $\delta^{13}\text{C}$ kõver. Kasutatud on kahe kõvera (vt pt 4.2) $\delta^{13}\text{C}$ keskmisi väärtusi v.a. proovid nr 34, 33, 30, 24, 26, 6 ja 16, mille puhul võeti kasutusele teistkordse $\delta^{13}\text{C}$ analüüsi väärtused. Paremal on Rõa läbilõige ja $\delta^{13}\text{C}$ kõver.

Porkuni läbilõike paksus on 5,47 m. Antud läbilõike (joonis 17) isotoopkõver on koostatud kümne $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste baasil. Suurem osa Porkuni läbilõike $\delta^{13}\text{C}$ väärtustest jääb vahemikku $\sim 0\text{--}2\text{‰}$. Proovitud Rõa maanteeüvendi läbilõike $\delta^{13}\text{C}$ väärtused on samas vahemikus, välja arvatud kõvera ülemine osa. Ka Inju-Meriküla läbilõike alumise poole (proovid nr 1-18) $\delta^{13}\text{C}$ väärtused jäävad üldjoontes samasse vahemikku.

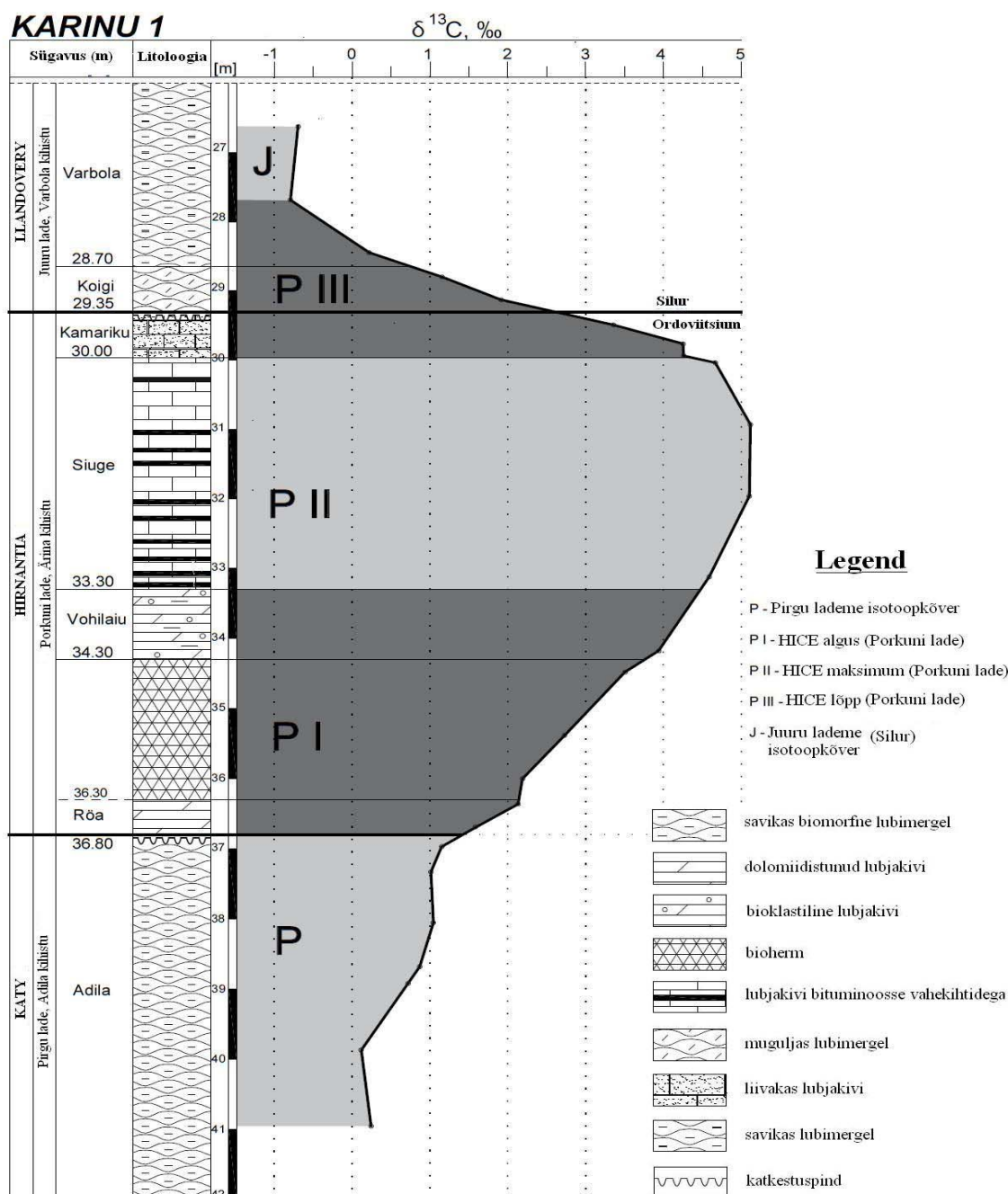


Joonis 17. Porkuni paljandi $\delta^{13}\text{C}$ kõver (Kaljo et al., 1999, 2001; Hints et al., 2000).

Hamburgi Ülikoolis kaitstud käsikirjalises magistritöös (Truumees, 2012) on esitatud mitu puursüdame materjalil põhinevat $\delta^{13}\text{C}$ kõverat Karinu piirkonnast (Põhja-Eesti). Võrdluseks valiti Karinu 1 läbilõige (joonis 18). Karinu $\delta^{13}\text{C}$ kõver alustab positiivset trendi juba Pirgu lademe Adila kihistus kõige ülemistes kihtides. Kõrgemal kasvavad $\delta^{13}\text{C}$ väärtused oluliselt, saavutades kogu läbilõike maksimumi Siuge kihistiku keskosas ($\sim 5\text{‰}$). Sealt peale hakkavad Kamariku kihistikus $\delta^{13}\text{C}$ väärtused kahanema ning jõuavad miinimumi Varbola kihistus. Karinu puuraugus puudub Siuge ja Kamariku kihistiku vahelt Tõrevere kihistik, kuid see on olemas Porkuni ja Inju läbilõigetes.

Seega esineb käsitletud Karinu läbilõikes Porkuni lademes ulatusik positiivne $\delta^{13}\text{C}$ kõvera kõrvalekalle. Meie poolt uuritud läbilõigetes on Karina läbilõikega võrreldes suurimaks erinevuseks $\delta^{13}\text{C}$ negatiivsed väärtused Siuge kihistikus Inju paljandis.

Rõa, Inju-Meriküla, Karinu 1 ja Porkuni läbilõigete Rõa ja Vohilaiu kihistikes suurenevad $\delta^{13}\text{C}$ kõvera väärtused suunas alt üles. Karinu 1 puuraugus on nähtav ühtlaselt suurenev ja pidev $\delta^{13}\text{C}$ kõvera positiivne trend HICE alguse ja maksimumi intervallis. Paljandite väärtused näitavad aga tagasilangusi ja ei saavuta nii kõrgeid väärtusi nagu puuraugus, ning ei ole omavahel kuigi hästi võrreldavad.



Joonis 18. Karinu-1 puuraugu $\delta^{13}\text{C}$ kõver (Truumees, 2012).

5.2 Anomaalsete $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste võimalikud tekkepõhjused

Hirnantia jääajal suurenenud orgaanilise süsiniku mattumise tagajärjel muutus merevee süsiniku isotoopkoostis raskemaks ja settivate karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused positiivsemaks. Eestis Hirnantia/Porkuni lademe $\delta^{13}\text{C}$ kõverad (nt Karinu) näitavad samuti positiivseid väärtusi.

Antud bakalaureusetöös käsitletud Porkuni lademe Põhja-Eesti Rõa ja Inju-Meriküla paljandi läbilõiked ei kajasta selget $\delta^{13}\text{C}$ positiivset trendi. Rõa läbilõikes esineb katkestuspind (0,95 m), mille juures $\delta^{13}\text{C}$ väärtused mõnevõrra langevad. Inju-Meriküla läbilõike keskmises osas (0,28-1,32 m) esinevad negatiivsed ja varasemate andmete kontekstis selgelt anomaalsed väärtused.

On teada mitmeid karbonaatide diogeneesi protsesse, mis muudavad originaalset $\delta^{13}\text{C}$ väärtust. Nende seas on sademeteveega või mattumisega kaasnevad muutused, aragoniidi asendumine kaltsiidiga ja orgaanilise aine oksüdeerimine (Immenhauser et al., 2002).

Paljanditest pärineva materjali analüüsimisel on oht, et süsiniku stabiilsete isotoopide algsed väärtused ei ole säilinud. Sademetevesi, mis sisaldab lahustunud anorgaanilist süsiniku (DIC), võib olla kergemast isotoobist (^{12}C) rikastunud. Mida avatum on ümbritsev keskkond, seda rohkem on võimalusi sademetevee juurdepääsuks kivimitesse ja sellega kaasnevateks diageneetilisteks muutusteks, mis võivad muuta karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ negatiivsemaks. Mõned autorid väidavad, et $\delta^{13}\text{C}$ lähevad negatiivsemateks vahetult sademetevee ja kivimite kokkupuute pinnal (Algeo et al., 1992), teised aga täheldavad sügavamal mõju ulatust (Halverson et al., 2006). Samas on võimalikud ka varadiageneetilised muutused, mida seostatakse meretaseme langusega ja sellest tuleneva setendite eksponeerimisega magevetele (Immenhauser et al., 2002).

Üldiselt sademetevee tõttu kivimites toimunud diagenees alandab nii $\delta^{13}\text{C}$ kui ka $\delta^{18}\text{O}$ väärtusi, kuid $\delta^{18}\text{O}$ puhul on see enam väljendunud (Banerjee et al., 2006). Seetõttu on $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ vahelist korrelatsiooni kasutatud muutuste ulatuse hindamiseks (Cochran et al., 2010). Eesti karbonaatkivimid on enamasti väga erineva koostisega kaltsiidi ja dolomiidi segud, mille puhul on erinev ka O fraktsioneerumine ning saadud kogukivimi $\delta^{18}\text{O}$ väärtusi ei saa üheselt interpreteerida (Kaljo et al., 2007).

Ka dolomiidistumise protsess võib tuua kaasa stabiilsete isotoopide suhete tunduva muutumise. Enamikel juhtudel arvatakse dolomiidistumist toimunud olevat avatud keskkonnas, kus protsessi on saatnud pidev poorivee uuenemine ja seega väljendab selles protsessis kujunenud isotoopkoostis peaaesjalikult poorivedelike isotoopkoostist ja temperatuuri (Warren, 2000).

^{12}C postsedimentatsiooniline sissekanne kivimisse ilmneb tavaliselt selle väiksema CaCO_3 sisalduse puhul (Zachos et al., 2005). Organogeensete dolomiitide puhul võivad süsiniku isotoopkoostise väärtused väga suurtes vahemikes varieeruda. Väga negatiivsed isotoopkoostise väärtused viitavad sellele, et süsinik pärineb pigem orgaanilistest allikatest, näiteks bakteriaalse tegevuse käigus kaasnenud sulfaadi redutseerimise või metaani oksüdeerumise protsessidest (Melchin & Coniglio, 1995). Usaldusväärsed isotoopväärtusi saadakse väidetavalt siis, kui karbonaatse ja orgaanilise süsiniku suhe on $\sim 7:1$ (Scholle & Arthur, 1980).

Kaljo et al. (2004) järgi ei ole noorima Ülem-Ordoviitsiumi positiivsed $\delta^{13}\text{C}$ kõverate lõigud kujunenud sõltuvuses settekeskkonnast, vaid kajastavad Hilis-Ordoviitsiumi kliimamuutusi. Teiselt poolt on teada, et selle intervalli $\delta^{13}\text{C}$ absoluutväärtused kahanevad liikudes šelfialt paleobasseini sügavuse suurenemise suunas. Kivimite $\delta^{13}\text{C}$ tulemuste interpreteerimisel eristatakse ka šelfi ja avamere setendeid. Näiteks avamere piirkonna isotoopkõverate puhul on varieeruvus väiksem. Samas šelfimere karbonaadid võivad sisaldada kõrgema või madalama Mg sisaldusega kaltsiiti ja aragoniidi, mille juures C on erinevalt fraktsioneerunud (Romanek et al., 1992). Halverson (2006) tegi isegi ettepaneku kehtestada mõõtemääramatus $\sim 1\text{‰}$ šelfimere karbonaatide analüüsimisel.

Inju-Meriküla läbilõike keskosa anomaalselt negatiivsed $\delta^{13}\text{C}$ väärtused ei ole kindlasti usaldusväärsed. Esiteks, antud kivimite tekkekeskkonnaks oli madal šelfimeri, mis ühel hetkel võis olla maailmamerega halvas ühenduses või siis lühikeseks ajaks osaliselt kuivada või mageveest mõjutada saada. Rohkem tõenäoline on aga antud läbilõike isotoopsuhte väärtuste muutumine hilisema diogeneesi ja dolomiidistumise käigus, mille tõttu algsed $\delta^{13}\text{C}$ väärtused ei ole säilinud. Hirnantia lademe paljandite varasematel uuringutel (nt Melchin & Holmden, 2006) on registreeritud $\delta^{13}\text{C}$ suhteliselt tagasihoidlikke positiivseid väärtusi ja negatiivseid kõrvalekaldeid teatud kihtides.

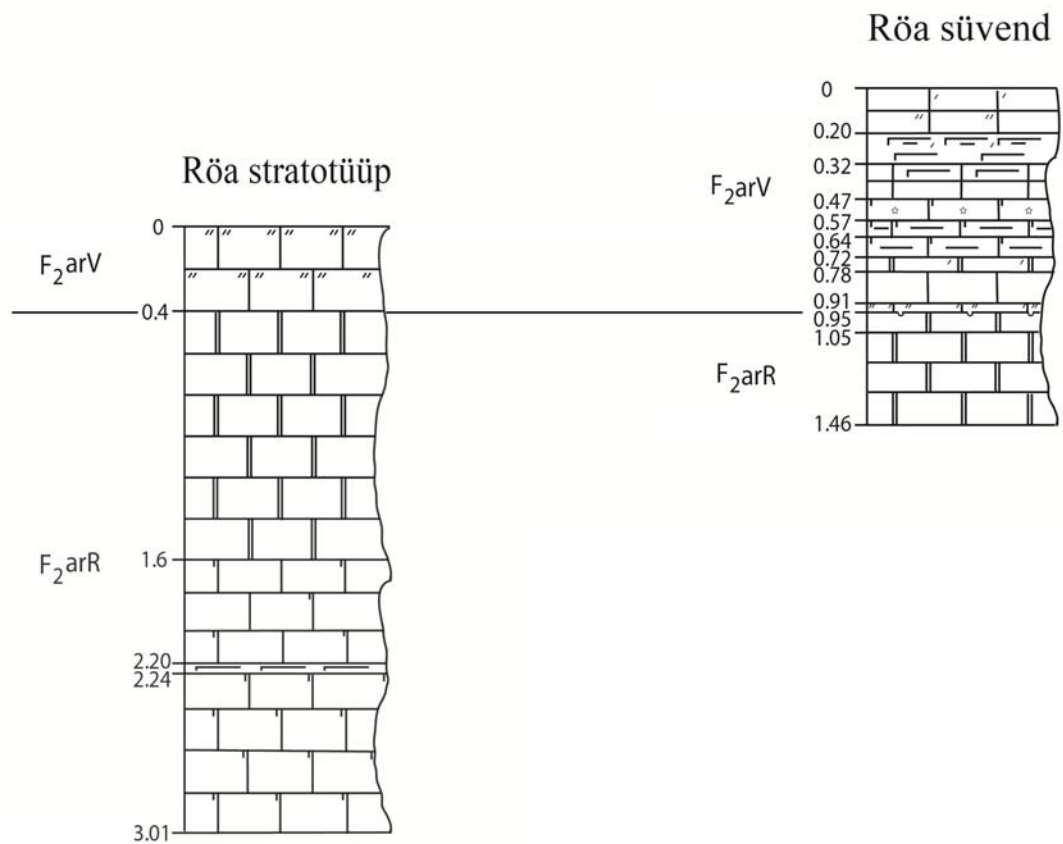
Antud töös käsitletud paljandite $\delta^{13}\text{C}$ väärtused on ka võrdlemisi nõrgalt positiivsed. Peale selle esinevad Rõa läbilõikes katkestuspinna tasemel ja Porkuni lademe ülemises osas $\delta^{13}\text{C}$ kõvera tagasilangused. Need andmed ühtlasi näitavad, et paljandite $\delta^{13}\text{C}$ kõveratesse tuleb suhtuda ettevaatusega, kuna nende usaldusväärsus on tõestamata.

5.3 Rõa kihistiku stratotüübist

Rõa kihistu püstitas J. Martna 1957. aastal. Tänapäeval käsitletakse seda üksust Rõa kihistikuna Ärina kihistu koosseisus (vt pt 2.6). Rõa kihistiku kõige ulatuslikum läbilõige oli varem Rõa-Jakobi paemurd ning see on nimetatud Rõa kihistiku holostatotüübiks (Rõõmusoks, 1983). See vana paemurd asub Kohila vallas Rõa külas Jaagupi (Jakobi) talu juures, Rapla-Tallinna maanteest 50 m ida pool. Rõa-Jakobi paemurru idaosas paljandus varem Ärina kihistu Vohilau kihistiku alumine osa ja Rõa kihistiku ülemine osa (Rõõmusoks, 1966; Põlma, 1982), kogupaksusega 3,01 m (joonis 20).

Antud töös kirjeldatud uus Rõa läbilõige asub ~220 m kaugusel Rõa-Jakobi vanast paemurrust. Rõa maanteeüvendi avab osaliselt samu kihte, mida on kirjeldatud Rõa stratotüübist (joonis 17). Stratotüübist oli Vohilau kihistiku paksus on 0,4 m, see koosneb jämedateralisest helehallist lubjakivist (Rõõmusoks, 1966). Samad kihid paljanduvad ka uuritavas maantee-äärse läbilõikes.

L.Põlma järgi (1982) moodustab umbes poole Rõa maanteeäärsest paljandist nn Rõa tüüpi kivim: kavernoosne dolomiit, kollakashall kuni pruunikas, küllalt paksukihiline. Samas autori meelest võiks sama intervall olla interpreteeritud hoopis kui dolomiidistunud, madalama bioklastilise materjali sisaldusega Vohilau kihistik ja dolomiidistunud, madalama orgaanilise materjali sisaldusega Siuge kihistik üheskoos. Antud bakalaureusetöös seda käsitletakse Rõa kihistikuna, sest see koosneb Rõa kihistule tüüpilisest kollakashallist dolomiidist ning selles esineb üsna piiratud koguses orgaanilisi jäänuseid. Hints (1997) on märkinud, et Rõa kihistik moodustub enamasti väga vähese faunaga hilistekkelisest dolomiidist. Lisaks on maanteeäärse paljandi Rõa kihistik kirjelduse alusel väga sarnane Rõa-Jakobi stratotüüpsi läbilõike Rõa kihistiku kollakashalli, kõva dolomiidiga (Rõõmusoks, 1966).



Joonis 19. Rõa stratotüübi ja Rõa süvendi läbilõigete korrelatsioon. (Legend pt 4, joonis 14)

Kuna vana Rõa-Jakobi paemurd on tänapäevaks valdavalt täidetud ja peaaegu kinni kasvanud, siis sobiks Rõa maantee-süvendi läbilõige Rõa kihistiku neostratotüübiks. Jooniselt 19 on küll selge, et Rõa uues läbilõikes ei paljandu Rõa kihistik nii ulatuslikult kui Rõa-Jakobi paemurrus ja seetõttu uus Rõa läbilõige ei esindaks Rõa kihistikku sama hästi kui vana paemurd. Samuti ei ole mõlemate Rõa läbilõike Vohilaiu kihistiku kirjeldused päris identsed. Samas on stratotüüpse läbilõike kirjeldus vanades allikates väga skemaatiline ja detailides on sarnasuse üle seetõttu raske otsustada.

6. Kokkuvõte

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli kahe uue Porkuni lademe paljandi, Rõa ja Inju-Meriküla, kirjeldamine ja kivimite stabiilsete süsinikuisotoopide analüüs. Porkuni ealised kivimid kajastavad suuri keskkonnamuutusi, mis toimusid Hirnantia jääajal, ajavahemikus umbes 445-443 Ma. Muutuste üheks indikaatoriks on karbonaatkivimite $\delta^{13}\text{C}$ suhte muutused.

Tööde käigus kontrolliti mikropaleontoloogilise eeltötluse läbinud proovijääkide kõlblikust isotoopanalüüsiks. Katse tulemused näitasid, et kivimite eeltöötlemine muudab algset süsiniku isotoopsuhet ja seega sellist tüüpi materjal detailseks analüüsiks ei sobi.

Läbilõigete isotoopanalüüsi tulemusi ei saa üheselt interpreteerida. Ühest küljest kajastasid saadud $\delta^{13}\text{C}$ kõverad üldjoontes Hirnantia jäätumisest tingitud positiivset $\delta^{13}\text{C}$ trendi, olles selles mõttes sarnased varasemate uuringute tulemustele. Teisest küljest, teatud $\delta^{13}\text{C}$ kõverate lõigud näitasid negatiivseid kõrvalekaldeid, mis puursüdamike uurimisel ei ole ilmnenu. Eriti märkimisväärne negatiivsete väärtuste intervall Inju-Meriküla läbilõike keskosas. Erinevuste võimalikuks põhjuseks sekundaarsed muutused kivimis. Seda oletust toetab puuraukudest ja paljanditest pärit materjali $\delta^{13}\text{C}$ kõverate erinevus. Puuraukudest saadud väärtused ei kajasta paljandi-läbilõigetest leitud $\delta^{13}\text{C}$ negatiivseid anomaaliaid. Need andmed ühtlasi näitavad, et paljandite $\delta^{13}\text{C}$ kõveratesse tuleb suhtuda ettevaatusega.

7. Summary

The main aim of this Bachelor thesis is to describe two new sections of the Porkuni stage (Rõa and Inju-Meriküla) and to obtain detailed stable carbon isotopic curves from these sections. The rocks of Porkuni age reflect significant environmental changes caused by the Hirnantian glaciation (~445-443 Ma ago). The carbon stable isotopic ratio ($\delta^{13}\text{C}$) is used as a proxy for such changes.

The reliability of the stable isotopic results from the rock material that has been previously processed for collecting microfossils was estimated in the first stage of the isotopic studies. The result indicated that sample preparation altered the primary isotopic signal and, thus, the processed rock samples should not be used for detailed $\delta^{13}\text{C}$ studies.

The stable isotopic results from the Inju-Meriküla and Rõa sections cannot be unambiguously interpreted. On one hand, these results are largely reflecting the Hirnantian carbon isotopic event (HICE) expressed in the regional $\delta^{13}\text{C}$ curves from the Estonian drill cores. On the other hand, some parts of the Inju and Rõa curves revealed unexpected negative $\delta^{13}\text{C}$ values. In particular, the middle part of the Inju-Meriküla curve contains a distinctive interval of negative $\delta^{13}\text{C}$ values. Similar values have never been obtained from drill cores. One of the reasons for such differences between the studied sections and the drill core data may be secondary changes in rock composition. This suggestion gains support from comparison of the $\delta^{13}\text{C}$ curves from the studied sections and the drill cores. Remarkable mid-Hirnantian negative excursions are not recorded in the $\delta^{13}\text{C}$ curves from drill cores that have been studied so far. With this knowledge, the $\delta^{13}\text{C}$ data from the outcrop sections should be handled with care, as they may likely contain altered $\delta^{13}\text{C}$ values.

8. Tänuavaldused

Täna siiralt kõike Tartu Ülikooli õppejõude hea õpetamise eest. Täna oma kursakaaslaste moraalse toetuse eest. Kõige rohkem aga olen tänulik oma juhendajale, prof. Tõnu Meidlale, tema tarkuse ja nõuandete eest.

9. Kasutatud kirjandus

- Ainsaar, L., Kaljo D., Martma, T., Meidla, T., Männik., P., Nõlvak, J., Tinn, O., 2010. Middle and Upper Ordovician chemostratigraphy in Baltoscandia: A correlation standard and clues for environmental history. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 294: 189-201.
- Algeo, T.J., Wilkinson, B.H., Lohmann, K.C., 1992. Meteoric-burial diagenesis of Middle Pennsylvanian limestones in the Orogrande Basin, New Mexico: Water/rock interactions and basin geothermics. *Journal of Sedimentary Petrology* 62: 652-670.
- Banerjee, S., Bhattacharya, S.K, Sarkar, S., 2006. Carbon and oxygen isotope compositions of the carbonate facies in the Vindhyan Supergroup, central India. *J. Earth Syst. Sci.* 115: 113-134.
- Bekker, H., 1922. Ülevaade Eesti ordoviitsiumi ja siluuri kohta käivatest uurimistest, *Loodus* 3/4: 217–224.
- Bergström, S.M., Saltzman, M.R., Schmitz, B., 2006. First record of the Hirnantian (Upper Ordovician) $\delta^{13}\text{C}$ excursion in the North American Midcontinent and its regional implications. *Geological Magazine* 143: 657–678.
- Berner, R.A., 1990. Atmospheric carbon dioxide levels over Phanerozoic time. *Science* 249: 1382-1386.
- Berry, W.B.N., Wilde, P., 1978. Progressive ventilation of the oceans—an explanation for the distribution of the Lower Paleozoic black shales. *American Journal of Science* 278: 27–75.
- Brenchley, P.J., 1988. Environmental changes close to the Ordovician boundary. *Bulletin of the British Museum of Natural History (Geology)* 43: 377–385.

Brenchley, P.J., Marshall, J.D., Carden, G.A.F., Robertson, D.B.R., Long, D.G.F., Meidla, T., Hints, L., and Anderson, T.F., 1994. Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period. *Geology* 22: 295–298.

Brenchley, P.J., Marshall, J.D., Underwood, C.J., 2001. Do all mass extinctions represent an ecological crisis? Evidence from the Late Ordovician. *Geological Journal* 36: 329–340.

Brenchley, P.J., Carden, G.A.F., Hints, L., Kaljo, D., Marshall, J.D., Martma, T., Meidla, T., Nõlvak, J., 2003. High-resolution stable isotope stratigraphy of Upper Ordovician sequences: constraints on the timing of bioevents and environmental changes associated with mass extinction and glaciation. *Geological Society of America* 115: 89–104.

Brenchley, P.J., Marshall, J.D., Harper, D.A.T., Buttler, C.J., Underwood, C.J., 2006. A late Ordovician (Hirnantian) karstic surface in a submarine channel, recording glacioeustatic sea-level changes: Meifod, central Wales. *Geological Journal* 41: 1–22.

Cochran, J.K., Kallenberg, K., Landman, N.H., Harries, P.J., Weinreb, D., Turekian, K.K., Beck, A.J., Cobban, W., 2010. Effect of diagenesis on the Sr, O and C isotope composition of late Cretaceous molluscs from the Western Interior Seaway of North America. *American Journal of Science* 310: 69–88.

Cocks, L.R.M., Torsvik, T.H., 2005. Baltica from the late Precambrian to mid-Palaeozoic times: The gain and loss of a terrane's identity. *Earth-Science Reviews* 72: 39–66.

Hardie, L.A., Holland, H.D., Zimmermann, H., 1996. On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites. *Science* 298: 1222–1224.

Coniglio, M., Melchin, M.J., 1995. Petrography and isotope geochemistry of diagenetic carbonates in the lower Cape Phillips Formation, Cornwallis Island, Arctic Archipelago, Canada. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 43: 251–266.

Crowley, T.J., Baum, S.K., 1991. Towards reconciliation of Late Ordovician (~440 Ma) glaciation with very high CO₂ levels. *Journal of Geophysical Research* 96: 22,597 – 22,610.

- Dahl, T.W., Hammarlund, E.U., Anbar, A.D., Bond, D.P.G., Gill, B.C., Gordon, G.W., Knoll, A.H., Nielsen, A.T., Schovsbo, N.H., Canfield, D.E., 2010. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107: 17911–17915.
- Desrochers, A., Farley, C., Achab, A., Asselin, E., Riva, J.F., 2010. A far-field record of the end Ordovician glaciation: The Ellis Bay Formation, Anticosti Island, Eastern Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 296: 248–263.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., 2000. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science* 290: 291–296.
- Finney, S.C., Berry, W.B.N., Cooper, J.D., Ripperdan, R.L., Sweet, W.C., Jacobson, S.R., Soufiane, A., Achab, A., Noble, P.J., 1999. Late Ordovician mass extinction: A new perspective from stratigraphic sections in central Nevada, *Geology* 27: 215–218.
- Finnigan GasBench II Operating Manual, 2004. Published by Product Marketing, Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany.
- Gorjan, P., Kaiho, K., A. Fike, D.A., Xu C., 2012. Carbon- and sulfur-isotope geochemistry of the Hirnantian (Late Ordovician) Wangjiawan (Riverside) section, South China: Global correlation and environmental event interpretation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 337–338: 14–22.
- Harland, W.B., Armstrong, R.L., Cox, A.V., Craig, L.E., Smith, A.G., and Smith, D.G., 1990. A geological time scale 1989. Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press, pp 263.
- Harper, D.A.T., Hammarlund, E.U., Rasmussen, C.M.Ø., 2013. End Ordovician extinctions: A coincidence of causes, *Gondwana Research* (available online from 21 January).
- Hammarlund, E.U., Dahl, T.W., Harper, D.A.T., Bond, D.P.G., Nielsen, A.T., Bjerrum, C.J., Schovsbo, N.H., Schönlaub, H.P., Zalasiewicz, J.A., Canfield, D.E., 2012. A sulfidic driver for the end-Ordovician mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters* 331–332: 128–139.

Halverson, G.P., Hoffman, P., Schrag, D., Maloof, A., Rice, H.N., 2006. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *Geological Society of America* 117: 1181-1207.

Hints, L., Meidla T., In Raukas, A., Teedumäe, A., 1997. *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, pp 436.

Hints, L., 1997. The Late Ordovician Ashgillian brachiopod associations in the East Baltic. In: Stouge, S., WOGOGOB- 94 Symposium, Working Group on Ordovician Geology of Baltoscandia, Bornholm — 94, Danmarks og Gronlands Geol. Undersogelse Raport 1996/98: pp 45–52.

Hints, L., Oraspõld, A., Kaljo, D., 2000. Stratotype of the Porkuni Stage with comments on the Rõa Member (Uppermost Ordovician, Estonia). *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology* 49: 177– 199.

Herrmann, A.D., Haupt, B.J., Patzkowsky, M.E., Seidov, D., Slingerland, R.L., 2004. Response of Late Ordovician paleoceanography to changes in sea level, continental drift, and atmospheric pCO₂: potential causes for long-term cooling and glaciation. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 210: 385–401.

Hoefs, J., 2009. *Stable isotope geochemistry*. 6th Ed., Springer, Berlin, pp 285.

Immenhauser, A., Kenter, J.A.M., Ganssen, G., Bahamonde, J.R., Vliet, V.A., Saher, M.H., 2002. Origin and significance of isotope shifts in Pennsylvanian carbonates (Austrias NW Spain). *Journal of Sedimentary Research* 72: 82–94.

Jaanusson, V., 1995. Confacies differentiation and upper Middle Ordovician correlation in the Baltoscandian basin. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology* 44: 73-86.

Kajak, K., Kala, E., Koppelmaa, H., Perens, H., Põldvere, A., Raudsep, R., Vingissaar, P., 1992. *Eesti aluspõhja geoloogilise kaardi (mõõtkava 1:50 000) tugilegend*. RE Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn-Keila, 98 lk.

Kaljo, D., Nestor, H., and Polma, L., 1988. East Baltic region: *British Museum of Natural History (Geology)* 43: 85-92.

- Kaljo D., Nestor H.E., Põlma L.J., Einasto R.E., 1991. Major biological events in Earth history. Tallinn, 78 lk.
- Kaljo, D., Hints, L., Hints, O., Martma, T. and Nõlvak, J., 1999. Carbon isotope excursions and coeval environmental and biotic changes in the late Caradoc and Ashgill of Estonia. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica* 43: 507–510.
- Kaljo, D., Hints, L., Martma, T., and Nõlvak, J., 2001. Carbon isotope stratigraphy in the latest Ordovician of Estonia. *Chemical Geology* 175: 49–59.
- Kaljo, D., Hints, L., Martma, T., Nõlvak, J., 2001. Carbon isotope stratigraphy in the latest Ordovician of Estonia. *Chemical Geology* 175: 49–59.
- Kaljo, D., Hints, L., Martma, T., Nõlvak, J., Oraspõld, A., 2004. Late Ordovician carbon isotope trend in Estonia, its significance in stratigraphy and environmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 210: 165–185.
- Kaljo, D., Hints, L., Männik, P., Nõlvak, J., 2008. The succession of Hirnantian events vased on data from Baltica: brachiopods, chitinozoans, conodonts, and carbon isotopes. *Estonian Journal of Earth Sciences* 57: 197–218.
- Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998. Isotope tracers in catchment hydrology. Amsterdam; New York, Elsevier, pp 839.
- Kiipli, E., 2008. Reconstruction of currents in the Ordovician-Silurian Baltic Basin. In: Hints, O., Ainsaar, L., Männik, P. & Meidla, T., (eds). *The Seventh Baltic Stratigraphical Conference. Abstracts and Field Guide*. Geological Society of Estonia, Tallinn, pp 46.
- Martna, J., 1957. Notes on the Upper Ordovician and Lower Silurian of the Tapa District, Estonia, 74 köide, 34 lk.
- Martma, T., 1998. Järvelubja ja Läänemere subfossiilsete molluskikodade hapniku ja süsiniku isotoopkoostis. Tallinna Pedagoogikaülikool, Magistritöö, 38 lk.
- Männil, R., 1966. История развития Балтийского бассейна в ордовике [Baltika Ordoviitsiumi basseini arengulugu], Valgus, Tallinn, 200 lk.

- Melchin M.J., Holmden C., 2005. Carbon isotope chemostratigraphy in Arctic Canada: Sea-level forcing of carbonate platform weathering and implications for Hirnantian global correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 234: 186–200.
- Munnecke, A., Calner, M., Harper, D.A.T., Servais, T., 2010. Ordovician and Silurian sea water chemistry, sea level, and climate: a synopsis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 296: 389–413.
- Nestor, H., Einasto, R., 1997. Ordovician and Silurian carbonate sedimentation basin. In Raukas, A. and Teedumäe, A. (eds). *Geology and Mineral Resources of Estonia*.
- Nestor, H., 2006. *Ordoviitsium Eestis ja Lõuna-Soomes*. GEOGuide Baltoscandia, Tallinn, 32 lk
- Oraspõld, A., 1975b. Литология поркуниского горизонта в Эстонии [Eesti Porkuni lademe litoloogia] VII. TÕ trükikoda, Tartu, 359 lk.
- Oraspõld, A., 1982b. О литологии поркуниского горизонта в Центральной Латвии [Kesk-Läti Porkuni lademe litoloogiast] VIII. TÕ trükikoda, Tartu, 527 lk.
- Põlma, L., (1971-)1982. 1. välipäevik, 99 lk. Eesti Geokogude Infosüsteem.
- Prentice, I.C., 2001. The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. *Climate change 2001: the scientific basis: contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Rasmussen, C.M.Ø., Harper, D.A.T., 2011a. Did the amalgamation of continents drive the end Ordovician mass extinctions? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 311: 48–62.
- Rasmussen, C.M.Ø., Harper, D.A.T., 2011b. Interrogation of distributional data for the end-Ordovician crisis interval: where did disaster strike? *Geological Journal* 46: 478–500.
- Rohde, R.A., Muller, R.A., 2005. Cycles in Fossil Diversity. *Nature* 434: 208–210.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L., Morse, J.W., 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 419-430.

Rong, J., Harper, D.A.T., 1988. A global synthesis of the latest Ordovician Hirnantian brachiopod faunas. *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sciences* 79: 383–402.

Rõõmusoks, A., 1966. Viru ja Harju seeria stratigraafiast Põhja-Eestis. Käsikirjaline doktoriväitekirj, IV köide, 1227 lk. (vene keeles)

Rõõmusoks, A., 1983. Eesti aluspõhja geoloogia. Valgus, Tallinn, 223 lk.

Rõõmusoks, A., 1991. О стратиграфии и фауне пограничных слоев пиргуского и поркуниского горизонтов в Северной Эстонии [Pirgu – ja Prokuni lademe piiri stratigraafia ja fauna Põhja-Eestis] XII. TÜ trükikoda, Tartu, 60 lk.

Saltzman, M.R., Young, S.A., 2005. Long-lived glaciation in the Late Ordovician? Isotopic and sequence-stratigraphic evidence from western Laurentia. *Geology* 33: 109–112.

Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, USA, pp 526.

Sheehan, P.M., 2001. The Late Ordovician mass extinction. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29: 331–364.

Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *American Association of Petroleum Geologists* 64: 67-87.

Sole, R.V., Newman, M., 2002. Extinctions and Biodiversity in the Fossil Record Volume Two, The earth system: biological and ecological dimensions of global environment change. *Encyclopedia of Global Environmental Change* John Wiley & Sons.

Stanley, S.M., Hardie, L.A., 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 144: 3–19.

Tinn, O., Meidla, T., Ainsaar, L., 2006. Arenig (Middle Ordovician) ostracods from Baltoscandia: Fauna, assemblages and biofacies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 241: 492–514.

Trotter, J.A., Williams, I.S., Barnes, C.R., Lecuyer, C., Nicoll, R.S., 2008. Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification? Evidence from conodont thermometry. *Science* 321: 550–554.

Truumees, J., 2012. Kohlenstoffisotopen-Chemostratigraphie und Faziesentwicklung in tropischen Karbonatsedimenten im Paläobaltischen Becken (Estland) während der Hirnantium-Vereisung [Paleobalti basseini süsinikuisotoopide kemostratigraafia ja faatsiaalne areng Hirnantia jäätumisel]. Hamburg University, Hamburg, 109 lk.

Underwood, C.J., Crowley, S.F., Marshall, J.D., Brenchley, P.J., 1997. High-resolution carbon isotope stratigraphy of the basal Silurian stratotype (Dob's Linn, Scotland) and its global correlation. *Journal of the Geological Society* 154: 709–718.

Ulst, R., Gailite, L., Yakovleva, V., 1982. Ордовик Латвии [Ordoviitsium Lätis]. Zinatne, Riga, 294 lk.

Vandenbroucke, T.R.A., Armstrong, H.A., Williams, M., Paris, F., Sabbe, K., Zalasiewicz, J.A., Nölvak, J., Verniers, J., 2010. Epipelagic chitinozoan biotopes map a steep latitudinal temperature gradient for earliest Late Ordovician seas: Implications for a cooling Late Ordovician climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 294: 202-219.

Walker R.P., Chen Z.H., Acheson R.M., Leegood R.C., 2002. Effects of phosphorylation on phospho enol pyruvate car- boxykinase from the C4 plant, Guinea grass. *Plant Physiology* 128: 165 –172.

Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* 52: 47-53.

Zachos, J.C., Rohl, U., Schellenberg, S.A., Sluijs, A., Hodell, D.A., Kelly, D.C., Thomas, E., Nicolo, M., Raffi, I., Lourens, L., Dick Kroon, D., McCarren, H., 2005. Extreme acidification of the Atlantic Ocean at the Paleocene-Eocene boundary (~ 55 Mya). *Science* 308: 1611-1615.

10. Internetiallikad

Eesti stratigraafia komisjon: www.stratigraafia.info, viimati vaadatud 24.05.201

Hayes, J.M. 2002. Practise and principles of isotopic measurements in organic geochemistry.

http://www.gps.caltech.edu/~als/research_articles/other_stuff/hayespnp.pdf, viimati vaadatud 15.05.2013

Maa-ameti seletuskiri (versioon 2.3):

http://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/Juhendi_Seletuskiri_2013.pdf?t=20130125134147, viimati vaadatud 15.05.2013

Thermo Fisher Scientific Inc., GasBench II brochure, www.thermoscientific.com, viimati vaadatud 25.04.2013

LISA

Foto 1. Rõa, proov nr 1.



Foto 2. Rõa, proov nr 5.



Foto 3. Inju-Meriküla, proov nr 33.



Foto 4. Inju-Meriküla, proovid nr 31a ja 31b.



Foto 5. Inju-Meriküla, proov nr 30.



Foto 6. Inju-Meriküla, proov nr 3.



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jekaterina Nezdoli

(sünnikuupäev: 23.08.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

“Stabiilsete süsinikuisotoopide koosseisu muutused Porkuni lademe paljandites“,

mille juhendaja on prof. Tõnu Meidla.

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2013**